Einwirkung von freiem Sauerstoff auf hydroaromatische Verbindungen

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der hohen philosophischen Fakultät der Georg-August-Universität in Göttingen

vorgelegt von

Harry Schmidt

aus Leipzig

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1925.

Diese Arbeit wurde im allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen unter Leitung von Herrn Privatdozent Prof. Dr. H. Wienhaus von Ostern 1922 bis Oktober 1924 ausgeführt

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1924
Referent: Herr Prof. Dr. A. Windaus
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. Wienhaus

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548122_0270

Inhaltsverzeichnis.

A. Theoretischer Teil.

I. Einleitung.

Seite

1. Ältere Beobachtungen über die Autoxydation ätherischer Öle und ihrer Bestandteile 1
2. Erklärungsversuche zur Autoxydation von Schönbein, Hoppe-Seyler, Van't Hoff, Traube und Engler 6
3. Einwände gegen die Theorie von Engler auf Grund neuerer Beobachtungen 9
4. Die katalytische Oxydation 12
5. Einfluß von Licht, Feuchtigkeit, Wärme und pflanzlichen Fermenten auf die Autoxydation 15

II. Verlauf der Autoxydation und katalytischen Oxydation folgender Stoffe:

1. Methylcyklohexene 18
   a) Δ_1-Methylcyklohexen 18
   b) Δ_3-Methylcyklohexen 23
   c) Methencyklohexan 28
2. Δ_3-p-Menthen 29
3. Terpene $C_{10}H_{16}$ 32
   a) Monocyklische mit Äthylenbindung im Ring 32
      α) Sylvestren 32
         1. Veränderung an der Luft und Verhalten bei der katalytischen Oxydation 32
         2. Scheidung der Oxydationsprodukte in Ketone und Alkohole 33
            Untersuchung des
            Sylvecarvons,
            Sylvecarveols und daraus gewonnenen sekundären m-Menthanols und m-Menthanons. Vergleichshalber Darstellung von m-Menthanon durch Reduktion des Sylvestrennitrosochlorides und Hydrierung des hierbei neben Basen entstandenen neuen m-Menthenons.
      β) α-Phellandren 38
         Herkunft der Phellandrene. — Veränderung beim Stehenlassen an der Luft. — Kristallinische Abscheidung in autoxydierten Phellandrenen. — Chemische Untersuchung der Kristalle.
   b) Bicyklische Terpene mit semicyklischer Äthylenbindung 41
      α) Sabinen 41
      β) Fenchen. — Nachweis von Fenchocamphoron 42
4. Dihydronaphtaline 43
   a) Δ_1-Dihydronaphtalin 43
      Bildung von Adipinsäure, Naphtalin und viel Harz.
   b) Δ_3-Dihydronaphtalin 44
      Dehydrierung zu Naphtalin.
5. Ungesättigte Terpenalkohole 45
   a) α-Terpineol 45
      Nachweis von Oxydihydrocarvon.
   b) β-Terpineol 46

Seite

c) Sylveterpineol 46
d) Sabinol 47
6. Gesättigte Ketone 47
a) Cyklohexanon 47
b) Tanaceton 47
7. Ungesättigte Ketone 48
a) Carvon 48
b) Δ_1-Menthenon-3 (Piperiton) 49

B. Praktischer Teil.

I. Beobachtungen über die Reaktionsbedingungen bei der Autoxydation.

Einfluß von Licht, Feuchtigkeit und Wärme 50

II. Darstellung und Verhalten der folgenden Stoffe bei der Autoxydation und katalytischen Oxydation und Untersuchungen über ihre Reaktionsprodukte.

1. Methylcyklohexene 53
a) Δ_1-Methylcyklohexen 53
b) Δ_3-Methylcyklohexen 58
c) Methencyklohexan 62
2. Δ_3-p-Menthen 63
3. Terpene $C_{16}H_{16}$ 64
a) Sylvestren 64
α) Untersuchung eines Holzterpentinöls aus Kiefernstucken des Sollings zwecks Gewinnung von Sylvestren 64
β) Reindarstellung des Ausgangsmaterials. — Versuche zur Gewinnung von reinem Sylvestrendichlorhydrat aus polnischem und schwedischem Kienöl. — Umsetzung des Dichlorhydrates 66
γ) Ketonartige und alkoholische Autoxydationsprodukte . . . 69
δ) Reduktion des Sylvestrennitrosochlorides mit Zinkstaub und Eisessig zu m-Menthenon und basischen Produkten, Hydrierung des m-Menthenons 73
b) α-Phellandren 74
1. Autoxydation von l-α-Phellandren 74
2. Kristallisiertes Autoxydationsprodukt 77
c) Sabinen 78
d) Fenchen 79
4. Dihydronaphtaline 79
a) Δ_1-Dihydronaphtalin 79
b) Δ_2-Dihydronaphtalin 80
5. Ungesättigte Terpenalkohole 81
1. α-Terpineol 81
2. β-Terpineol 82
3. Sylveterpineol 82
4. Sabinol 83
6. Gesättigte Ketone 84
a) Cyklohexanon 84
b) Tanaceton 84
7. Ungesättigte Ketone 84
a) Carvon 84
b) Δ_1-Menthenon-3 (Piperiton) 85

C. Zusammenfassung der Ergebnisse 86

A. Theoretischer Teil.

I. Einleitung.

1. Ältere Beobachtungen über die Autoxydation ätherischer Öle und ihrer Bestandteile.

Es ist eine alltägliche, darum schon lange bekannte Erscheinung, daß ätherische Öle, die dem Licht und der Luft ausgesetzt werden, sich schnell verändern. Gegenwart von Wasser kann den Verlauf der Reaktion beeinflussen. Die Öle werden dickflüssig, färben sich gelb oder braun und nehmen meist einen anderen Geruch an. Außerdem verändert sich das optische Drehungsvermögen, besonders rasch im Falle des Phellandrens (vergl. dieses Kapitel). Ein solches autoxydiertes ätherisches Öl reagiert immer sauer und löst sich bedeutend leichter in 90 %igem Alkohol als das nicht angegriffene Öl[1]).

Mitteilungen über die Veränderlichkeit eines ätherischen Öles finden wir bereits Anfang des vorigen Jahrhunderts in Hagens Lehrbuch der Apothekerkunst[2]). Man beobachtete, daß Anisöl beim Stehenlassen in einer schlecht verschlossenen Flasche sein Kristallisationsvermögen mehr und mehr einbüßte. Spätere Forscher[3]) fanden, daß sich neben Polymerisations- auch Oxydations- und hieraus Kondensationsprodukte bildeten.

Ganz besonders häufig ist das Verhalten des Terpentinöles an der Luft untersucht worden und schon 1826[4]) ein kristallisierter Stoff beschrieben, der aus dem Öle in feuchter Luft entstand. Hier hat wahrscheinlich Sobrerol vorgelegen, das später als Oxydations- und zugleich Hydratationsprodukt des Terpentinöls erkannt wurde. Weitere Angaben finden wir dann hauptsächlich

---

[1]) vergl. E. Gildemeister und Fr. Hoffmann: „Die ätherischen Öle", 2. Aufl. Bd. 2 S. 27.

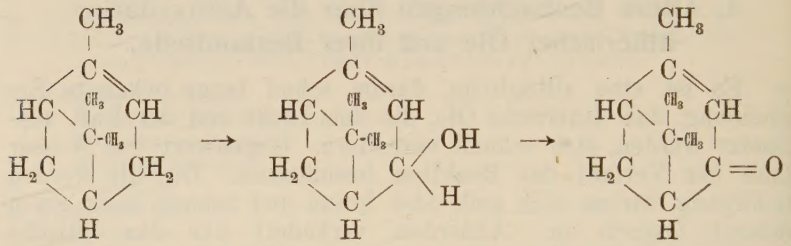
[2]) Hagen, Lehrbuch der Apothekerkunst, 4. Aufl. Bd. 2 S. 411 [1806].

[3]) G. de Varda, Gazz. **21**, 183 [1891] = C. **1891** I 788; P. Höring und P. Grälert, B. **42**, 1204 [1909]; vergl. außerdem Schimmels Ber. Okt. **1904**, 38.

[4]) Boissenot und Persot, A. ch. **31**, 442 [1826].

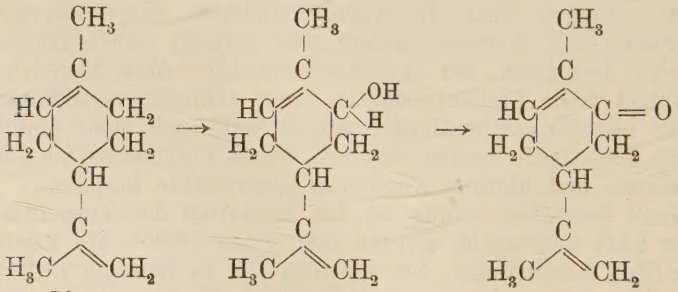
bei Ch. F. Schönbein[1]) und C. T. Kingzett[2]). Von den durch Autoxydation entstandenen Verbindungen beschrieb letzterer ein Öl vom Siedepunkt 180—203°, dem die Formel $C_{10}H_{14}O$ zukomme, und stellte an Säuren Ameisen- und Essigsäure, angeblich auch Kamphersäure und Oxysylvinsäure fest. Auch späteren Forschern, wie G. Papasogli[3]), H. Schiff[4]) und C. Engler[5]) gelang es nicht, die Natur des entstandenen neuen Produktes aufzuklären.

Erst A. Blumann und O. Zeitschel[6]) konnten zeigen, daß es aus einem Alkohol $C_{10}H_{16}O$, dem Verbenol, und dem zugehörigen Keton $C_{10}H_{14}O$, dem Verbenon, bestand:



α-Pinen Verbenol Verbenon

Dieselben Forscher stellten fest, daß beim Limonen[7]) analoge Oxydationsprodukte entstehen:



Limonen Carveol Carvon

[1]) J. pr. **52**, 135 [1849]; **53**, 65 [1850]; **54**, 74 [1851]; **66**, 272 [1855]; **75**, 80 [1858]; A. **102**, 133 [1857].

[2]) Soc. **27**, 511 [1874]; Pharm. Journ. (London) [3] **5**, 84 [1874] und [3] **6**, 225 [1875]; B. **29**, R. 658 [1896].

[3]) J. **1876**, 400; C. **1888**, 1548.

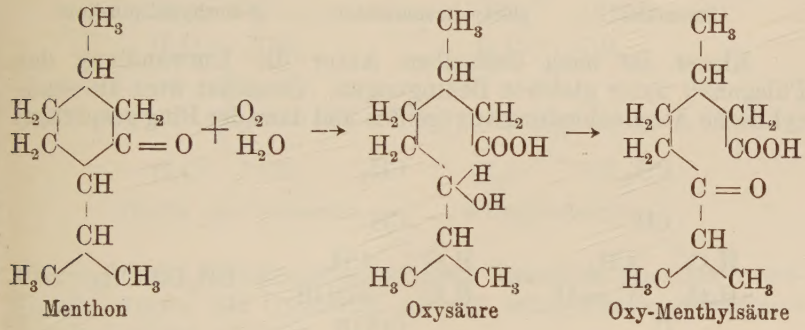
[4]) B. **16**, 2010 [1883]; Ch. Z. **20**, 361 [1896].

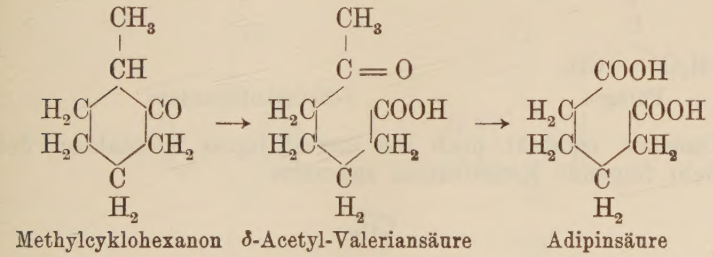
[5]) C. Engler u. J. Weißberg: „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation." Braunschweig 1904. Kap. Terpentinöl S. 72.

[6]) B. **46**, 1178 [1913]; B. **54**, 887 [1921].

[7]) B. **47**, 2623 [1914].

Versuche über die Autoxydation organischer Verbindungen im Sonnenlicht unter Mitwirkung von etwas Wasser wurden besonders in Italien ausgeführt, wo ja die besten Bedingungen für diese Zwecke geboten sind. Meist waren Alkohole und Ketone und weniger Kohlenwasserstoffe Gegenstand solcher Untersuchungen. So fanden G. Ciamician und P. Silber[1]), daß bei der Autoxydation im Sonnenlicht Menthon, Cyklohexanon und Methylcyklohexanon eine Ringsprengung erleiden nach folgenden Reaktionen:



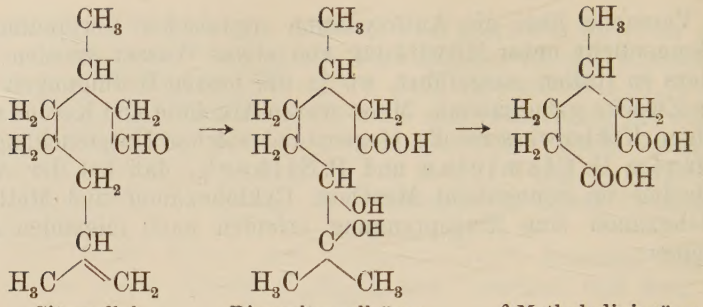


Carvon geht, wie C. Harries[2]) feststellte, beim Schütteln mit Barytwasser und Luft unter Aufhebung der Äthylenbindung im Ring (allerdings nur zu geringem Betrage) in ein Diketon über.

Nach E. Sernagiotto[3]) autoxydiert sich das Citronellal unter der Einwirkung des Lichtes zu Dioxycitronellsäure, β-Methyladipinsäure, β-Methylhexylsäure, Aceton und Essigsäure. Zugleich entstehen Menthon und Isopulegol.

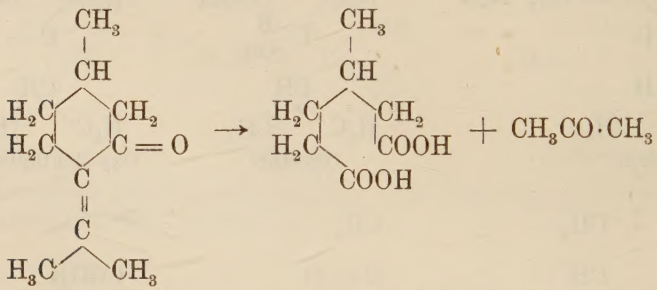
---

[1]) B. **42**, 1510 [1909]; **46**, 3080 [1913].
[2]) B. **34**, 2105 [1900]; A. **330**, 216 und 264 [1904], Formeln s. S. 10.
[3]) R. A. L. [5] **24**, 850 = C. **1915** II 468.



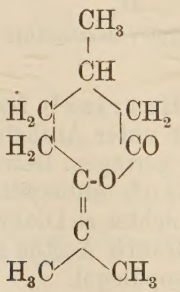
Citronellal | Dioxycitronellsäure | β-Methyladipinsäure

Klarer ist nach demselben Autor die Umwandlung des Pulegons[1]) unter gleichen Bedingungen. Zunächst wird die semicyklische Äthylenbindung angegriffen und dann der Ring gesprengt.



Pulegon | β-Methyladipinsäure

Daneben entsteht noch ein ungesättigtes Ketolakton, dem vielleicht folgende Konstitution zukommt:

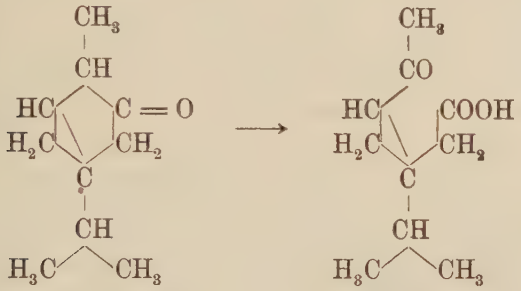


Es muß bemerkt werden, daß schon die Belichtung allein die vorgenannten und mit ihnen verwandten Stoffe in Lösung

[1]) R. A. L. [5] **24**, 1065—67 = C. **1916**, 1147.

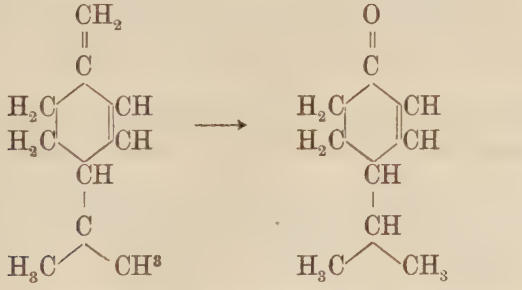
verändern, z. B. Kampher in Kampholensäure, Carvon in gesättigten Carvonkampher verwandeln kann. Solchen „Photomerisationen“ und „Photohydrolysen“ war die Hauptarbeit von Ciamician und Silber gewidmet.

Zu einer Ketosäure führt die Autoxydation von Thujon, wie O. Wallach[1]) fand,



Thujon oder Tanaceton — α-Thujaketosäure

während beim β-Phellandren, wie von demselben Forscher[2]) festgestellt wurde, die Oxydation an der semicyklisch gebundenen Äthylenbindung einsetzt:

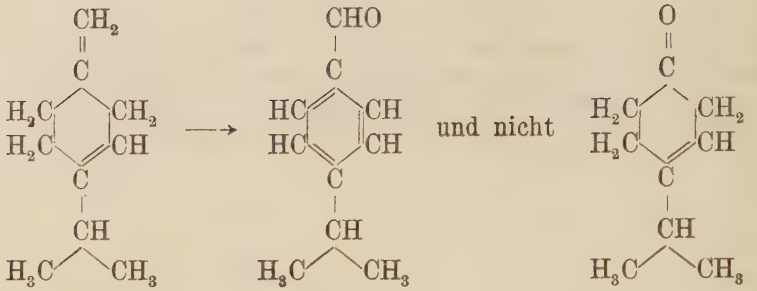


β-Phellandren — Δ_2-Isopropyl-3-Cyklohexenon

Dagegen liefert das ganz ähnlich gebaute β-Terpinen beim Schütteln mit Luft nicht Δ_2-Isopropyl-3-Cyklohexenon, sondern Cuminaldehyd[3]).

---

[1]) Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften, math.-naturwissenschaftl. Klasse, Göttingen **1919**, 331.
[2]) A. **343**, 20 [1905].
[3]) A. **362**, 291 [1908].



β-Terpinen | Cuminaldehyd | Δ_3-Isopropyl-Cyklohexenon

Nach P. Klason[1]) kann das Autoxydatiqnsvermögen der Terpene als eine für sie spezifische Eigenschaft angesehen werden. Eine Methode, den Peroxydgehalt mit Hilfe von Cymolmerkaptan und Zurücktitrieren mit n/10-Jodlösung festzustellen, ermöglichte es ihm, das Sauerstoffaktivierungsvermögen der ätherischen Öle (franz. Terpentinöl, Kienöl, Eukalyptusöl usw.) recht genau festzustellen.

Von G. Ciamician und P. Silber, A. Benrath und sonstigen Forschern sind noch viele Verbindungen aus anderen Klassen der organischen Chemie, so auch Benzol- und Naphtalinkohlenwasserstoffe, auf ihre Autoxydation im Licht hin geprüft worden[2]). Ich komme darauf zurück, soweit diese Stoffe zu den von mir untersuchten nähere Beziehung haben.

2. Erklärungsversuche zur Autoxydation von Schönbein, Hoppe-Seyler, Van't Hoff, Traube und Engler.

Es sind wohl selten über den Verlauf eines chemischen Prozesses so viel Meinungsunterschiede gewesen wie gerade über den Vorgang bei der Autoxydation, und man hat auch heute noch keine befriedigende Erklärung, welche die Vielseitigkeit der Wirkung des freien Sauerstoffes umfaßt.

Ch. F. Schönbein[3]) gab den ersten Anstoß zum Studium der Autoxydation. Er fand, daß autoxydiertes Terpentinöl ähnliche Oxydationswirkungen hervorzubringen vermochte wie das von ihm entdeckte Ozon[4]). Nach seiner Meinung lag hier ein Stoff

[1]) Ch.-Z. **35**; 537 [1911].

[2]) Eine ausführliche Zusammenstellung dieser Arbeiten findet sich im 2. Bd. von Houben-Weyls „Methoden der organischen Chemie" 2. Aufl. S. 977 als Kapitel: „Photooxydation".

[3]) J. pr. [1] **75**, 95 [1857].

[4]) Pogg. Ann. **67**, 85 [1846].

vor, der die Fähigkeit besaß, den Sauerstoff der Luft in Ozon oder sein entgegengesetzt Polares, das Antozon[1]), zu verwandeln. Schönbein nannte deshalb auch stark durch Sauerstoff aktiviertes Terpentinöl ozonisiert, eine Bezeichnungsweise, die sehr lange beibehalten wurde.

Nach F. Hoppe-Seyler[2]) wird der molekulare Sauerstoff bei der Autoxydation dadurch aktiv, daß der autoxydable Stoff die Molekeln in Atome spaltet. Das eine Sauerstoffatom werde dabei gebunden und das andere übe in statu nascendi besonders energische Oxydationswirkungen aus. So könne es Wasser zu Wasserstoffperoxyd und Sauerstoff zu Ozon oxydieren. Ähnliche Ansichten über eine Dissoziation, und zwar in ⊕- und ⊖-Ionen, die von den sich oxydierenden Stoffen in Anspruch genommen werden, äußerte Van't Hoff[3]).

Während die soeben genannten Forscher einen Zerfall der Sauerstoffmolekel annehmen, erklärte M. Traube[4]) den Autoxydationsvorgang durch die Wirkung des molekularen Sauerstoffes. Ein wesentlicher Punkt ist jedoch nach ihm die Anwesenheit von Feuchtigkeit. „Kein Körper vermag bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenen Sauerstoff zu wirken[5])." Traube führte somit alle Oxydationsreaktionen auf die primäre Bildung von Wasserstoffperoxyd zurück und dachte sich dieses durch Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf die Wasserstoffatome des Wassers entstanden. Später wies jedoch C. Engler[6]) nach, daß eine solche Verallgemeinerung nicht zutreffe.

In die verwickelten Erscheinungen bei der freiwillig verlaufenden Oxydation brachte die Theorie von C. Engler[7]) noch am meisten Klarheit. Ähnlich wie Traube ging auch Engler von dem Grundgedanken der Unspaltbarkeit des molekularen Sauerstoffes bei der Autoxydation aus. Nach ihm lagert sich der Sauerstoff zunächst unter Bildung eines Peroxydes an den „Autoxydator" an. Solche superoxydartigen Stoffe werden von

---

[1]) Verhandlungen der Naturforscher-Ges. Basel I S. 501. Über die geschichtliche Entwicklung der Frage des Ozons und Antozons vgl. C. Engler: „Historisch-kritische Studien über das Ozon", Separatausgabe aus „Leopoldina" 1879, Leipzig, wiedergegeben im Buche von Engler und Weißberg S. 5—19.

[2]) H. **2**, 1 u. 25 [1878]; B. **12**, 1551 [1879].

[3]) Ch.-Z. **1896**, 107; Ph. Ch. **16**, 315, 411; **22**, 34; **23**, 667; B. **29**, 1707 [1896]; **30**, 1951]1897].

[4]) B. **26**, 1474 [1893].

[5]) B. **18**, 1881 u. 1894 [1885].

[6]) B. **31**, 3050 [1898].

[7]) B. **30**, 1897 [1906]; **31**, 1097 [1907]; vgl. außerdem das vorgenannte Buch von C. Engler und S. Weißberg.

ihm als Moloxyde bezeichnet. Sie können nur entstehen, wenn ein additionsfähiges System vorliegt. Nach Engler ist zwischen einer direkten und einer indirekten Autoxydation zu unterscheiden:

1. $A + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} = A\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$ Direkte Autoxydation

Autoxydator Moloxyd

2. $A\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} -O \\ | \\ -O \end{matrix} = A\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + H_2O_2$ Indirekte Autoxydation

Die indirekte Autoxydation läuft immer auf eine Dehydrierung hinaus. Ein wichtiges Beispiel ist die Oxydation von Indigweiß zu Indigo an der Luft.

Das Moloxyd kann seinen Sauerstoff an andere durch Luft nicht ohne weiteres autoxydable Stoffe, sogenannte Akzeptoren abgeben nach folgender Gleichung:

$$A\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + B = AO + BO$$

Moloxyd Akzeptor

Das fast immer beobachtete Auftreten von Wasserstoffperoxyd in „ranzigen“ Terpentinölen läßt sich leicht erklären, wenn man eine vollständige Hydrolyse des Moloxydes annimmt:

$$A\begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} + H_2O \longrightarrow A\begin{matrix} O \cdot OH \\ OH \end{matrix} \longrightarrow AO + \begin{matrix} HO \\ | \\ HO \end{matrix}$$

Die Moloxyde sind sehr reaktionsfähig und einige sogar explosibel[1]). Nur selten ist es aber gelungen, eine derartige Verbindung abzuscheiden, obwohl man ihr Vorhandensein oft nachweisen kann. Das von H. Staudinger[2]) isolierte Peroxyd vom diphenylmethylenkohlensauren Kalium hat sich als polymeres Produkt erwiesen.

Stark „ozonisiertes“ Terpentinöl zeigt, auch wenn es durch Ausschütteln mit Wasser und langes Durchleiten von Kohlen-

[1]) C. Engler u. W. Frankenstein, Autoxydation der Fulvene. B. 34, 2933 [1901]. — Nach einer privaten Mitteilung von Herrn Dr. O. Zeitschel (Hamburg) sind beim Rektifizieren von autoxydierten, vorher nicht mit Wasserdampf destillierten Terpentinölen schon oft Explosionen beobachtet worden, die man sicher auf die vorhandenen organischen Peroxyde zurückführen muß.

[2]) Helv. 5, 663 [1922].

dioxyd von etwa vorhandenem Wasserstoffperoxyd, freiem Sauerstoff und Ozon befreit wurde, immer noch charakteristische Oxydationswirkungen. So scheidet es aus einer Jodkaliumlösung Jod aus und färbt Titansäurelösung gelb. Dieses Verhalten[1]) stimmt mit Englers Annahme eines superoxydartigen Moloxydes sehr wohl überein.

3. Einwände gegen die Theorie von Engler auf Grund neuerer Beobachtungen.

Obwohl die von Engler und seinen Mitarbeitern entwickelten Vorstellungen über das Wesen der Autoxydation den Vorzug haben, für viele Fälle ein Bild des Reaktionsverlaufes zu geben, so sind doch Erscheinungen bekannt, die sich nicht auf das Englersche Schema zurückführen lassen und mit seiner Theorie in Widerspruch stehen.

Vor allem konnte H. Wieland[2]) in einer Reihe von Arbeiten über die Dehydrierung zeigen, das viele bisher als Oxydationen gekennzeichnete Vorgänge nicht in einer Zuführung von Sauerstoff, sondern einer Fortnahme von Wasserstoff bestehen. Die katalytische Wirkung der Platinmetalle bei der Oxydation beruht nicht, wie Engler angenommen hatte, auf der intermediären Bildung eines Moloxydes aus Metall und freiem Sauerstoff, sondern auf der eines Hydrides durch Entfernung von gebundenem Wasserstoff. Ausgehend von den Beobachtungen bei der katalytischen Hydrierung organischer Stoffe mit Palladiumschwarz wies Wieland nach, daß man es mit einem umkehrbaren Vorgang zu tun habe, der zu einem Gleichgewicht führt:

$$\text{Chinon} \rightleftarrows \text{Hydrochinon}$$

So konnten auch bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff Wirkungen erzielt werden, die einer Oxydation vollkommen gleichkamen, z. B. gab Alkohol mit sauerstoffreiem Palladiumschwarz unter Luftabschluß Aldehyd:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + Pd \longrightarrow CH_3 \cdot CHO + PdH_2$$

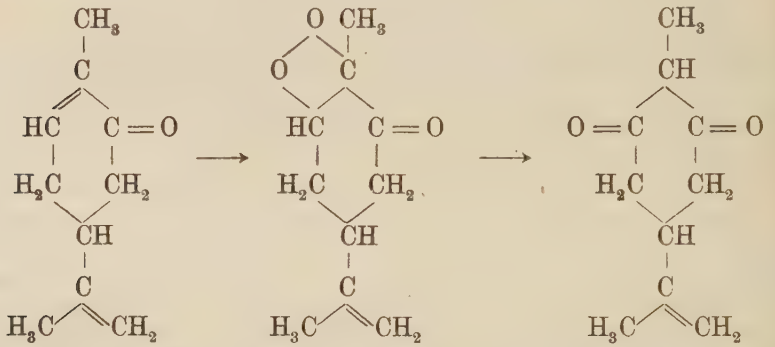
---

[1]) Auch eine gärungs- und fäulniswidrige Wirkung übt autoxydiertes Terpentinöl aus (R. Robert u. H. Köhler, Med. C. Bl. **15**, 129 [1877]). — Über seine Verwertung zum Bleichen von Wäsche vgl. R. Boettcher, Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt a. M. **1878**, 79 = C. 1880, 752 und Gartenlaube **1905**, 78.

[2]) B. **45**, 484. 679, 2606 [1912]; **46**, 3327 [1913]; **47**, 2085 [1914]; **54**, 2353 [1921]; A. **434**, 185 [1923]; A. **439**, 204 [1924].

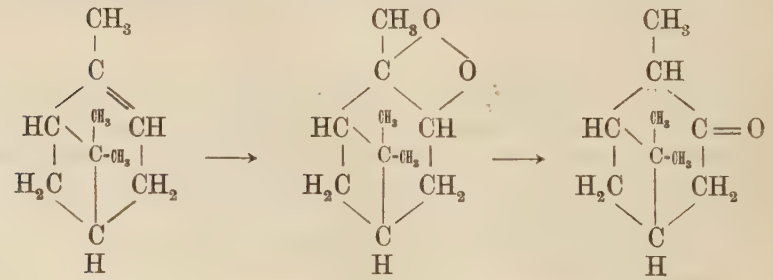
Der Sauerstoff wirkt dann lediglich als Akzeptor für den entstandenen Wasserstoff und kann durch andere wasserstoffbindende Stoffe, z. B. Chinon ersetzt werden.

Aber auch bei der direkten Autoxydation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind Verbindungen isoliert worden, deren Entstehung man nicht nach dem Englerschen Schema erklären kann. So müßte man nach dieser Theorie erwarten, daß bei der Autoxydation von α-Pinen der Sauerstoff die Doppelbindung der Molekel angreifen würde, wie es z. B. nach C. Harries[1]) beim Carvon durch Luftsauerstoff geschieht:



Carvon — Moloxyd — Diketoform des Methyl-Isopropenyl-Dihydroresorcins

Das Pinen sollte hiernach Pinocamphon bilden:



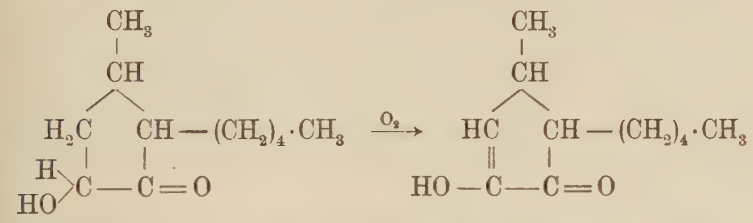
Pinen — Moloxyd — Pinocamphon

Es entstehen aber Verbenol und Verbenon, aus deren Konstitution[2]) hervorgeht, daß die Doppelbindung der Pinenmolekel

[1]) B. **34**, 2105 [1900]; **A. 330**, 216 u. 264 [1904].
[2]) siehe S. 2.

erhalten geblieben ist und der Sauerstoff die benachbarte Methylengruppe angegriffen hat. Entsprechend gibt die Autoxydation des Limonens[1]) einen zweifach ungesättigten Alkohol neben dem zugehörigen Keton. Beim Kohlenwasserstoff-Sylvestren konnte ich zeigen, daß auch hier die Autoxydation zu Stoffen mit den intakten beiden Äthylenbindungen führte. Nicht überraschend ist es deshalb, daß bei der katalytischen Oxydation mit kolloidalem Osmium, wie sie R. Willstätter und E. Sonnenfeld[2]) am Cyklohexen durchgeführt haben, als Hauptprodukt Cyklohexenol entsteht. Wie in eigenen Versuchen festgestellt wurde, oxydieren sich auch die Methylcyklohexene vorwiegend unter Bildung von ungesättigten Alkoholen.

Offenbar sind diese ungesättigten Alkohole Zwischenstufen auf dem Wege vom Kohlenwasserstoff zum Keton. Unter Umständen scheinen auch gesättigte Ketoalkohole in Diketone übergehen zu können. Die eigenartige Veränderung, welche nach H. Staudinger und L. Ruzicka[3]) das Pyrethrolon unter der Wirkung von Alkali an der Luft erleidet:

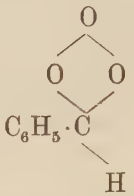


erkläre ich mir so, daß aus dem Ketoalkohol das zugehörige α-Diketon entsteht, welches dann gleich dem Diosphenol (Buccokampher) als Enolketon reagiert.

Auf Anregung Englers untersuchte H. Staudinger[4]) besonders Ketene und Aldehyde auf ihr Autoxydationsvermögen. Er kam hierbei zu der Ansicht, daß die Sauerstoffmolekel primär asymmetrisch angelagert wird und Persäuren entstehen. Solchen Persäuren haben schon A. v. Baeyer und V. Villiger[5]) eine Rolle bei der Autoxydation der Aldehyde zugeschrieben. Nach Staudinger ist die Autoxydation von Benzaldehyd nicht durch Anlagerung von Sauerstoff an die Karbonylgruppe zu erklären, sondern folgendermaßen unter Abdissoziieren des Wasserstoffes

[1]) B. **47**, 2623 [1914]; vgl. S. 2.
[2]) B. **46**, 2953 [1913].
[3]) Helv. **7**, 212 [1924].
[4]) B. **46**, 3530 [1913].
[5]) B. **33**, 1569 [1900].

während Engler und schon vor ihm Bach ein Moloxyd



als Zwischenprodukt angenommen hatten.

4. Die katalytische Oxydation.

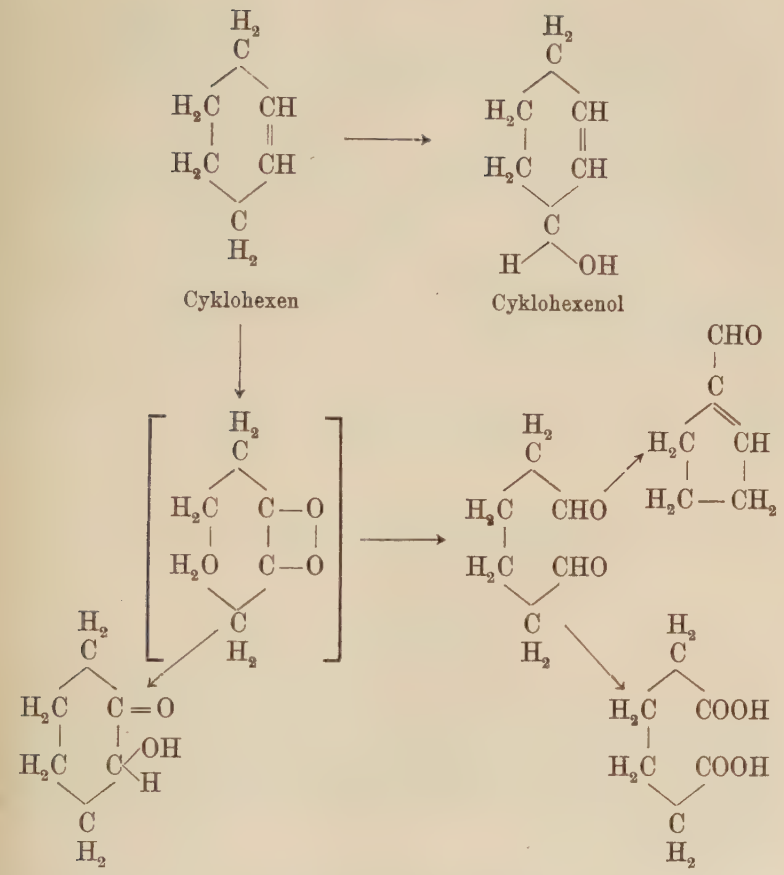
Wie man den Wasserstoff durch gewisse Metalle an ungesättigte organische Verbindungen anlagern kann, so ist es auch möglich, den Sauerstoff auf reaktionsfähige Stoffe katalytisch zu übertragen. Als Katalysator kommt hierbei fast ausschließlich Osmium[1]) in Betracht. Im Gegensatz zur Hydrierung bleibt bei der Oxydationskatalyse die Doppelbindung oft erhalten, und der Sauerstoff greift die durch die Äthylenbindung geschaffenen reaktionsfähigen Gruppen an.

Nach R. Willstätter und E. Sonnenfeld[2]) entstehen bei der katalytischen Oxydation von Cyklohexen folgende Verbindungen:

---

[1]) R. Willstätter u. E. Sonnenfeld B. **46**, 2953 [1913]; **47**, 2814 [1914]. — Die meisten anderen Metalle erwiesen sich nach den Untersuchungen von E. Sonnenfeld (Dissertation, Zürich 1919, S. 21) als inaktiv. — Interessante neue Versuche über die katalytische Oxydation mit freiem Sauerstoff liegen von O. Warburg (Biochem. Z. **113**, 257 [1920] und H. Wieland (A. **439**, 196 [1924]) vor. Nach Untersuchungen dieser Forscher werden Aminosäuren, wie Glykokoll, Alanin und Asparaginsäure durch elementaren Sauerstoff bei Gegenwart von etwas Blutkohle zu Kohlendioxyd und Ammoniak verbrannt. Daneben entsteht der um ein C ärmere Aldehyd.

[2]) B. **46**, 2953 [1913].

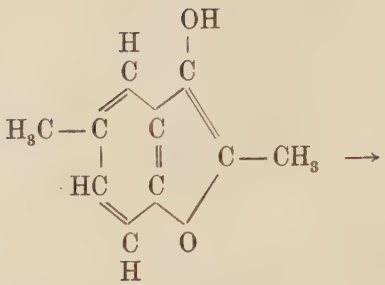


Bis auf das Cyklohexenol kann man sich die Entstehung der Oxydationsprodukte leicht nach dem Englerschen Schema unter intermediärer Bildung eines Moloxydes erklären.

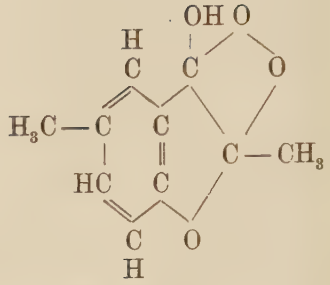
Eine Ringsprengung führt die katalytische Oxydation mit fein verteiltem Osmium nach K. v. Auwers[1]) auch im Falle des 1,4-Dimethylcumarons herbei.

---

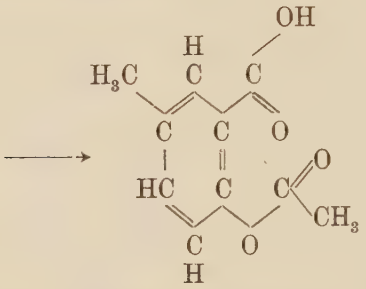
[1]) B. **49**, 820 [1916].



Dimethylcumaron (Enolform)



Moloxyd



Acetyl-p-Kresotinsäure

Beim Pinen[1]), Limonen[2]) und Sylvestren[3]) verläuft die katalytische Oxydation unter Bildung derselben Reaktionsprodukte, wie sie bei der Autoxydation erhalten wurden, und es ist anzunehmen, daß auch die anderen von mir bisher nur katalytisch oxydierten Stoffe bei langsamer Einwirkung von Luft die gleichen Verbindungen liefern.

Auffallend ist, daß nach der Oxydation mit Sauerstoff bei Gegenwart von Osmium es nie gelang, ein der Englerschen Theorie entsprechendes Moloxyd nachzuweisen, denn mit wäßriger Jodkaliumlösung trat keine Jodausscheidung ein. Nach R. Willstätter[4]) muß man annehmen, daß durch das Osmium der Zerfall des primär gebildeten Peroxydes katalytisch beschleunigt wird.

Bei meinen Oxydationsversuchen wandte ich fast immer kolloidales Osmium an, das man sich nach einer von Will-

---

[1]) H. Wienhaus u. P. Schumm, A. **439**, 21 [1924].

[2]) In der Dissertation von E. Sonnenfeld wird nur eine Analyse des rohen Produktes der katalytischen Oxydation des Limonens angegeben, die keinen Schluß auf die entstandenen Verbindungen zuläßt. Ich konnte Carveol und Carvon nachweisen.

[3]) vgl. S. 32.

[4]) B. **46**, 2953 [1913].

stätter modifizierten Vorschrift O. Makowkas[1]) durch Einpressen von Acetylen in eine Acetonlösung von Osmiumtetroxyd darstellt. Beim α-Terpineol genügte schon Zugabe von Osmiumtetroxyd, das sich rasch in dunkelbraunen Katalysator verwandelte.

Wenn auch oft genau 1 Mol. Sauerstoff auf 1 Mol. der ungesättigten Verbindung verbraucht wird, so verläuft die Oxydation doch nicht einheitlich. In einigen Fällen geht bis zu ein Drittel der Substanz in unflüchtige harzartige Stoffe über, während beträchtliche Anteile unverändert zurückgewonnen werden. Es ist zweifellos richtig, wenn Willstätter sagt, daß man die katalytische Oxydation in ihrer Bedeutung nicht den Methoden der Ozonisation nach Harries und der Hydrierung nach Paal-Skita an die Seite stellen kann. — In einigen Fällen kann sie aber zur Gewinnung sonst kaum zugänglicher ungesättigter Alkohole und Ketone gute Dienste leisten.

5. Einfluß von Licht, Feuchtigkeit, Wärme und pflanzlichen Fermenten auf die Autoxydation.

Nach C. Engler[2]) besitzen nur additionsfähige Stoffe die Fähigkeit, vom Luftsauerstoff oxydiert zu werden. Diese Additionsfähigkeit wird durch energetische Wirkungen, wie Licht, Wärme und Elektrizität[3]), sehr gesteigert und oftmals erst hervorgerufen. P. Jorissen und A. Vollgraff[4]) bestrahlten ein Gemisch von Pinendämpfen und Sauerstoff mit einer Uviollampe und fanden, daß hierbei die Oxydationsgeschwindigkeit größer wurde. Gleichzeitig trat auch eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Sauerstoffs ein.

H. Schiff[5]), der zuerst die angebliche Aldehydnatur des autoxydierten Terpentinöles erkannte, konnte zeigen, daß sich der Aldehyd am reichlichsten in Terpentinöl bildete, welches in schlecht verschlossenen Gefäßen an schwach beleuchteten Orten aufbewahrt wurde. Aus einem Öle, das im Sommer dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt worden war, konnte er den Aldehyd nur in sehr geringer Menge mit Bisulfit abscheiden.

---

[1]) B. **41**, 943 [1908].

[2]) C. Engler u. J. Weißberg, Kritische Studien über die Vorgänge bei der Autoxydation S. 48—52.

[3]) Eine ausführliche Zusammenstellung der Literatur über energetische Einflüsse auf chemische Reaktionen befindet sich im Buche von C. Engler u. J. Weißberg S. 178.

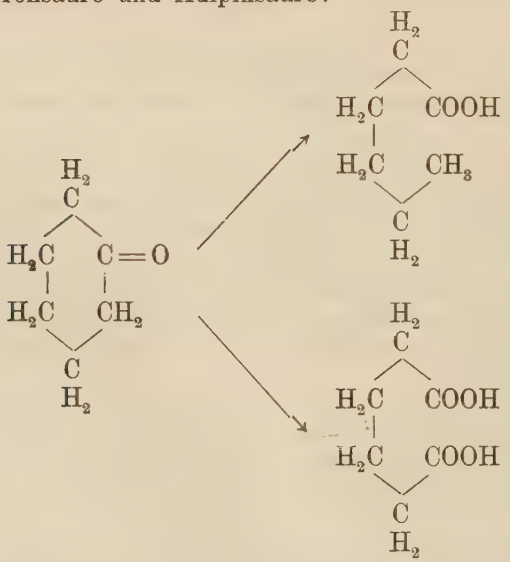
[4]) Chemisch Weekblad **12**, 93—97 [1915] = C. **1915** I, 1049.

[5]) B. **16**, 2016 [1883] u. Ch.-Z. **20**, 361 [1896].

Über das Zusammenwirken von Sonnenlicht und Luftsauerstoff bei den Versuchen von Ciamician und Silber und anderen Autoren ist im ersten Kapitel schon berichtet worden.

Doch auch bei Abwesenheit von Licht wirkt der Sauerstoff ein, wie aus einer Mitteilung von O. Wallach[1]) über die Autoxydation thujonhaltiger Öle hervorgeht. Auf Anregung dieses Forschers hin untersuchte die Firma Schimmel & Co. Thujon, das 3 Jahre lang in braunen Flaschen im Dunkeln des Kellers gestanden hatte, auf seinen Säuregehalt und konnte beträchtliche Mengen Thujaketosäure[2]) nachweisen. Das Thujon war vorher über Alkali mit Wasserdampf und dann im Vakuum destilliert worden.

Beim Cyklohexanon fand ich, daß sich im Dunkeln dieselben Autoxydationsprodukte gebildet hatten, wie sie nach Ciamician und Silber[3]) unter der Einwirkung des Sonnenlichtes entstehen, nämlich Capronsäure und Adipinsäure:



Die Anwesenheit von Feuchtigkeit ist für die Sauerstoffaufnahme bei der Autoxydation nicht erforderlich, wie von Engler[4]) beim Terpentinöl gezeigt worden ist, wenn man nach

[1]) Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften, math.-nat. Klasse, Göttingen **1919**, 331.
[2]) Formeln s. S. 5.
[3]) B. **46**, 3077 [1913].
[4]) B. **31**, 3050 [1898].

E. Gildemeister[1]) auch annehmen muß, daß sich dieses Öl an der Luft bei Gegenwart von Wasser besonders rasch verändert. In vier verschiedenen Versuchen ließ ich auf je die gleiche Menge griechischen Terpentinöls ein bestimmtes Quantum Luft einwirken, und zwar unter vier verschiedenen Bedingungen:

1. Gegenwart von Licht und Feuchtigkeit.
2. Gegenwart von Licht, jedoch ohne Feuchtigkeit.
3. Ohne Licht, jedoch Anwesenheit von Wasser.
4. Ohne Licht und ohne Feuchtigkeit.

Es stellte sich heraus, daß unter der Einwirkung von Licht und Feuchtigkeit das Terpentinöl am meisten verändert wurde.

Über den Einfluß höherer Temperaturen auf die Autoxydationsgeschwindigkeit sind Versuche von C. Engler[2]) angestellt worden, aus denen hervorgeht, daß das Terpentinöl den Sauerstoff bei 160° am raschesten absorbiert. Bei dieser Temperatur kann man jedoch mit Jodkalium kein Moloxyd mehr nachweisen, so daß anzunehmen ist, daß der gesamte Sauerstoff zur inneren Oxydation verbraucht wird. Bei 100° hingegen aktiviert das Terpentinöl den Sauerstoff am schnellsten, wie durch Titration mit Zinnchlorür und Jod festgestellt wurde.

Von P. Klason[3]) werden diese Angaben Englers jedoch nicht vollkommen bestätigt, da er auch im siedenden Pinen mit Hilfe von Cymolmerkaptan Peroxyde nachweisen konnte.

Noch nicht untersucht ist das optische Verhalten des Terpentinöls bei höheren Temperaturen nach Einwirkung von Luft. Die Versuche wurden gemeinschaftlich mit Herrn cand. chem. G. Busch ausgeführt. Durch eine bestimmte Menge reinen Terpentinöls wurde trockene Luft gesaugt, und zwar 1. bei 100° und 2. bei 160°. Nach gewissen Zeitabschnitten wurden die optische Drehung und die Dichte bestimmt. Die Dichte nahm in beiden Versuchen allmählich zu, jedoch rascher bei der Temperatur von 100° als bei 160°. Die optische Drehung erfuhr ebenfalls anfangs eine Zunahme, um dann wieder abzunehmen. Nach E. Gildemeister[1]) vermindert sich das optische Drehungsvermögen des Terpentinöls nach längerem Stehen in offenen Gefäßen. Man kann vielleicht annehmen, daß sich hierbei viel Verharzungsprodukte bilden, die eine Abnahme der Drehung bewirken, während im ersten Falle mehr eigentliche Autoxydationsprodukte (Verbenol und Verbenon) entstanden

---

[1]) „Die ätherischen Öle“ 2. Aufl. S. 27.
[2]) B. **31**, 3051 [1898]; **33**, 1090 [1900].
[3]) Ch.-Z. **35**, 537 [1911].

sind, die ja durch ein sehr hohes optisches Drehungsvermögen ausgezeichnet sind.

In der Pflanze wird wahrscheinlich die Wirkung des Lichtes und der Wärme noch durch Fermente unterstützt, wie aus einer Arbeit von G. Ciamician und P. Silber[1]) hervorgeht. Sie zeigten, daß Menthon[2]) durch Autoxydation bei Gegenwart von pflanzlichen Fermenten kleine Mengen Bernsteinsäure neben niederen Fettsäuren liefert. Auch sonst ist bekannt, daß viele Enzyme, pflanzliche sowohl wie tierische, organische Verbindungen unter Übertragung des Luftsauerstoffes zu oxydieren vermögen. Sie heißen bekanntlich Oxydasen, doch ist man trotz zahlreicher Arbeiten über ihre chemische Natur im Unklaren[3]).

II. Verlauf der Autoxydation und katalytischen Oxydation folgender Stoffe:

1. Methylcyklohexene.

a) Δ_1-Methylcyklohexen.

Die katalytische Oxydation der (unsymmetrischen) Methylcyklohexene hat neben dem Versuch von R. Willstätter und E. Sonnenfeld[4]) am (symmetrischen) Cyklohexen insofern Interesse, als wir durch die Oxydationsprodukte Einblick gewinnen können, welchen Einfluß die Methylgruppe auf die der Doppelbindung benachbarte Methylengruppe ausübt. Es fällt nämlich auf, daß A. Blumann und O. Zeitschel als Autoxydationsprodukte des Limonens Carveol und Carvon nachwiesen, dagegen über eine nebenhergegangene Bildung der Stellungsisomeren (mit dem Sauerstoff an C_3 statt C_6) keine bestimmten Angaben machen konnten. Ein Einfluß, den beim Limonen neben der Methyl- noch die Isopropenylgruppe haben wird, fällt beim Methylcyklohexen weg. Was im besondern noch die Alkohole angeht, so wird man ebensowenig wie vom Cyklohexen auch vom Δ_1-Methylcyklohexen stereoisomere Alkohole erwarten können, da in beiden Verbindungen asymmetrische Kohlenstoffatome fehlen. Dagegen erhebt sich im Falle des Δ_1- und Δ_2-Methylcyklohexens die Frage, ob der Sauerstoff auf der gleichen oder entgegengesetzten Sechsring-

---

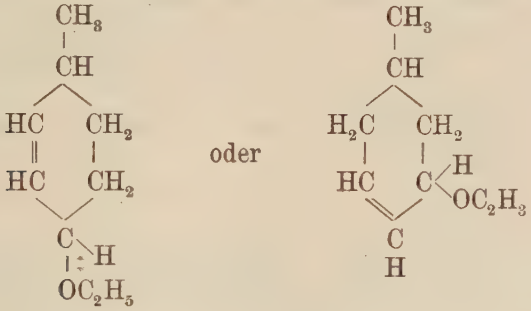
[1]) G. **50**, II 13 [1920] = C. **1921**, 97.

[2]) Über die Autoxydation von Menthon unter der Einwirkung des Sonnenlichtes vgl. S. 3.

[3]) Eine ausführliche Zusammenstellung über die Darstellung und Wirkungsweise der Oxydasen befindet sich im 2. Bd. von Houben-Weyls „Methoden der organischen Chemie“ 2. Aufl. S. 843.

[4]) vgl. S. 12.

seite zum Methyl eintritt[1]). Eine weitere Frage ist, ob die oxydative Ringsprengung des Cyklohexens mit nachfolgender innerer Kondensation (zum Cyklopentenaldehyd) ähnlich auch beim Δ_1-Methylcyklohexen erfolge, oder ob sich der Kohlenwasserstoff vielmehr wie die Terpene mit entsprechender Stellung des Methyls zur Äthylenbindung verhielte, bei denen eine solche Ringsprengung nicht beobachtet worden ist. Schließlich sind die zu erwartenden Methylcyklohexenole noch nicht in der Literatur beschrieben, sondern nur die mit ihnen stellungsisomeren desmotropen Formen der Methylcyklohexanone[2]). Nur den Äthyläther eines Methylcyklohexenols erhielt N. Zelinsky[3]) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf das Dibromid des Methyl-1-cyklohexen-3. Man kann dafür eine der beiden Formeln annehmen[4]):



Das Δ_1-Methylcyklohexen wurde durch Abspaltung von Wasser aus dem sekundären Methylcyklohexanol-2 (Hexahydro-o-kresol) und dem tertiären Methylcyklohexanol-1 gewonnen. Die Konstanten beider Kohlenwasserstoffe stimmten untereinander und mit den in der Literatur[5]) angegebenen überein.

---

[1]) Im Limonen befindet sich die Isopropenylgruppe an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Infolgedessen sind auch von den zum Limonen gehörigen stellungsisomeren Alkoholen Carveol und Menthadienol-3 cis- und trans-Formen zu erwarten, von denen möglicherweise jeweils die eine bevorzugt wird. Daß aus Pinen stereoisomere Verbenole hervorgehen können, haben schon H. Wienhaus u. P. Schumm, A. **439**, 27 [1924], hervorgehoben.

[2]) Von E. Knoevenagel, A. **289**, 141 [1896], wurde irrtümlicherweise ein Tetrahydro-m-kresol angegeben, das er bei der Reduktion von Methyl-1-cyklohexenon-5 mit Natrium und Alkohol erhalten haben wollte. Es stellte sich jedoch später (A. **297**, 175 [1897]) heraus, daß er das vollkommen hydrierte Produkt vor sich gehabt hatte.

[3]) B. **41**, 2485 [1908].

[4]) Beilstein IV, 49.

[5]) S. Nametkin, B. **56**, 1803 [1923].

Bei der katalytischen Oxydation wurde der Sauerstoff nur etwa im Verhältnis 1,1 bis 1,3 At. zu 1 Mol. Kohlenwasserstoff aufgenommen. Als Oxydationsprodukte entstanden:

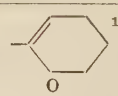
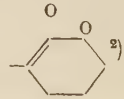
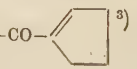
α) mit Bisulfit reagierende Anteile,
β) Phenole in geringer Menge,
γ) ungesättigte Alkohole,
δ) hochsiedende Polymerisations- oder Kondensationsprodukte und Säuren.

α) Das aus der Bisulfitverbindung erhaltene Öl war stark ungesättigt, hatte die Bruttoformel $C_7H_{10}O$, siedete aber nicht einheitlich (178—206°). Die Fraktionen ergaben alle sofort feste Semikarbazone. Die erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	Fraktionen	d_{20}	n_D^{20}	F. P. Semikarbazon	F. P. Oxim
1.	Vorlauf (einige Tropfen)				
2.	178–183°	0,963	1,47546	210–212°	
3.	183—188°				
4.	188—193°				
5.	193—201°	0,983	1,48971	195—200°	78°
6.	201—206°				

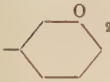
Die Molekularrefraktion ergibt sich bei 2. zu 32,31, bei 5 zu 32,50; auf $C_7H_{10}O$ ·· ⌐ berechnet sich 31,88. Die Exaltation zeigt Konjugation der Doppelbindungen an.

An ungesättigten Ketonen $C_7H_{10}O$, die sich vom Δ_1-Methylcyklohexen ableiten, kommen in Frage:

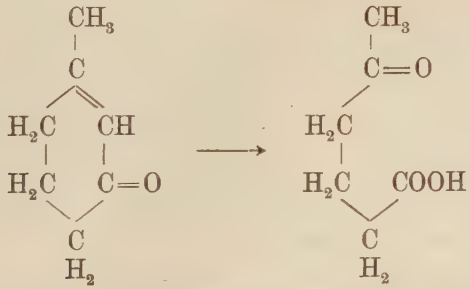
	Formeln	Siedep.	d_{20}	n_D^{20}	F. P. Semikarbazon	F. P. Oxim
I	 [1]	178–79°	0,9660	1,4833	207—212°	62—63°
II	 [2]	200—01°	0,9714	1,4929	200—201°	88—89°
III	 [3]	173—74°	0,947	1,4749	203—204° bis 211°	90—91°

[1]) O. Wallach, A. 359, 287 [1908].
[2]) P. Rabe, B. **45**, 2924 [1912]. Blumann u. Zeitschel gewannen dasselbe Keton durch hydrolytische Spaltung des Verbenons. B. **46**, 1190 [1913].
[3]) E. Knoevenagel, B. **40**, 2487 [1907].

Aus meinen Feststellungen geht hervor, daß Keton III nicht gebildet war, weil das Öl erst bei 178° zu sieden begann. Die niederen Fraktionen enthielten in der Hauptsache das Keton I und die höheren das Keton II. Gestützt wird diese Folgerung dadurch, daß die Daten des farblosen, schwach pfefferminzartig riechenden Hydrierungsproduktes der niederen Fraktionen mit den Literaturangaben über o-Methylcyklohexanon ziemlich übereinstimmten, die allerdings denen des m-Methylcyklohexanons recht nahe kommen:

Mein Präparat, Hydrierungsprodukt von	Siedep.	d_{20}	n_D^{20}	F. P. Semikarbazon	F. P. Oxim
Fraktion 2 und 3 (178—188°)	165—170°	0,920	1,4472	188—191°	
[1]	165°	0,923	1,4461	191—192°	43—44°
 [2] inaktiv	169°	0,915	1,4456	185°	flüssig

Daß in der höheren Fraktion Keton II vorlag, bewies ich durch Oxydation mit Permanganat. Es entstand eine Ketosäure, deren Semikarbazon nach Analyse und Schmelzpunkt das der -Acetylbuttersäure[3]) war. Diese kann nicht aus Keton I und III, sondern nur aus II hervorgehen.



β) Aus den gegen Bisulfit indifferenten Anteilen konnte durch Schütteln mit Natronlauge in geringer Menge ein nach Phenolen riechendes Öl erhalten werden, das nicht weiter unter-

[1]) O. Wallach, A. **329**, 368 [1903]; **346**, 250 [1906]; **347**, 337 [1906].
[2]) O. Wallach, A. **289**, 338 [1896]; **331**, 322 [1904]; B. **32**, 3329 [1899].
[3]) D. Vorländer, A. **294**, 269 [1897].

sucht wurde. Es siedete hauptsächlich zwischen 190 und 200° und dürfte ein Gemisch von o- und m-Kresol sein.

o-Kresol	Siedep.	188°
m- „	„	201°
p- „	„	198°

γ) Der größte Teil der Oxydationsprodukte waren sekundäre Alkohole von der Bruttoformel $C_7H_{12}O$. Die Hauptmenge des farblosen, stark ungesättigten und nur im Vakuum destillierbaren Öles siedete innerhalb 15°. Von den einzelnen Fraktionen ergab nur eine ein festes kristallisiertes Phenylurethan.

	Fraktionen	d_{20}	n_D^{20}	Mol.-Refr.	F. P. Phenylurethan
1.	76—78° 20 mm	0,942	1,47488	33,50	
2.	78—80° 20 „	0,948	1,47735	33,44	82—85°
3.	80—84° 19 „	0,953	1,47930	33,39	flüssig
4.	84—90° 19 „	0,961	1,48168	33,27	„

Für $C_7H_{12}O$ berechnet sich die Molekularrefraktion zu 33,38.

Um die Stellung der Hydroxylgruppen in den neuen Alkoholen kennen zu lernen, hydrierte ich sie (zwei Fraktionen) und verglich die folgenden Daten der hydrierten Produkte mit den in der Literatur[1]) für Hexahydrokresole angegebenen:

Mein Präparat, Hydrierungsprodukt von Fraktion	Siedep.	d_{20}	n_D^{20}	F. P. Phenylurethan
2. (78—80° 20 mm)	168—170°	0,931	1,4587	95—97°
3. u. 4. (80—90° 19 mm)	173—175°	0,920	1,4572	90—91°
2^c-oxy-1^c-Methylcyklohexan . .	169—170°	0,934	1,4623	95°
2^c-oxy-1^t- „ . .	166°	0,929	1,4596	103°
3^c-oxy-1^c- „ . .	174—175°	0,922	1,4550	91°
3^c-oxy-1^t- „ . .	172°	0,918	1,4580	96—97°

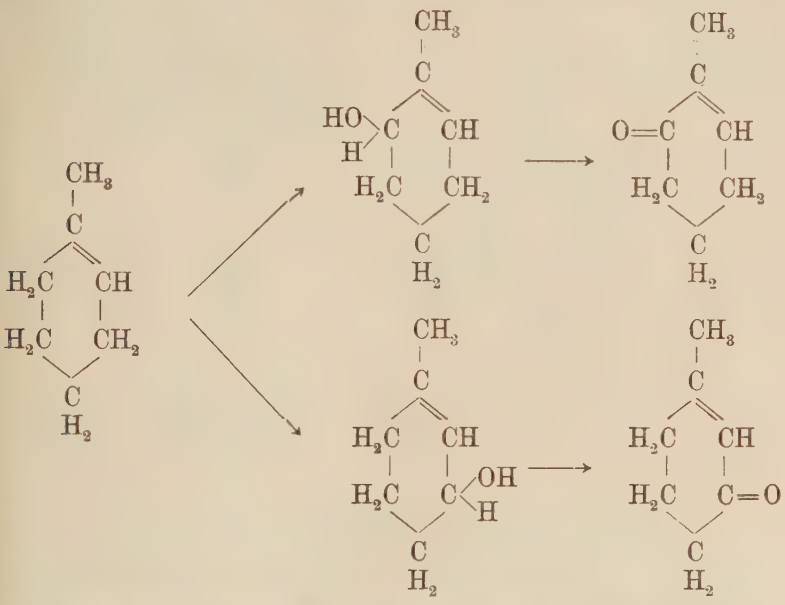
Aus der Tabelle geht hervor, daß im Hydrierungsprodukt von Fraktion 2 das 2^c-oxy-1^c-Methylcyklohexan und im Hydrierungsprodukt von Fraktion 3 das 3^c-oxy-1^c-Methylcyklohexan vorlag.

Zur Bestätigung der ersten Folgerung wurde der Alkohol vom Siedep. 168—170° mit Chromsäure zum Keton oxydiert. Dieses gab ein Semikarbazon, das sich durch die schwere Löslichkeit in Methylalkohol und den F. P. 191° als o-Methylcyklohexanon (s. S. 3) erwies.

[1]) A. Skita, A. **431**, 4 [1923].

δ) Aus den bei der Vakuumdestillation im Kolben zurückgebliebenen dickflüssigen braunen, gegen Lackmus stark sauer reagierenden Produkten konnten keine bestimmten Säuren isoliert werden.

Faßt man nun diese Ergebnisse zusammen, so muß man sich die Hauptphasen des Oxydationsvorganges folgendermaßen vorstellen:



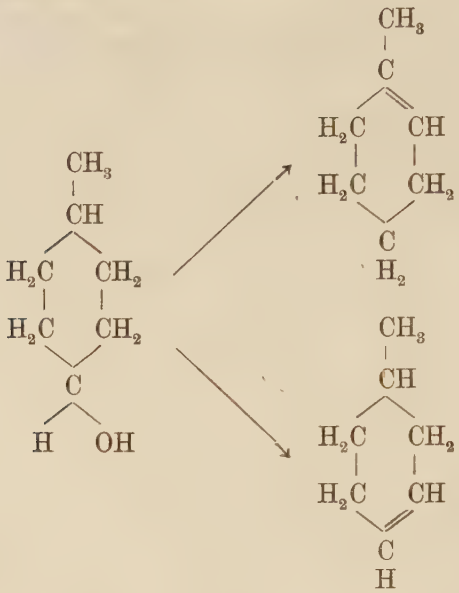
Im Vergleich mit den Ergebnissen von R. Willstätter und E. Sonnenfeld am Cyklohexen ist noch hervorzuheben, daß dort kein ungesättigtes Keton (Cyklohexenon) wie hier (Methylcyklohexenone) nachgewiesen wurde, während hier das dem Cyklopentenaldehyd entsprechende Acetylcyklopenten nicht zu finden war.

b) Δ_3-Methylcyklohexen.

Es ist zweifelhaft, ob man überhaupt eines der drei Methylcyklohexene in absolut reinem Zustande darstellen kann, oder ob man sich bei den durch Wasserabspaltung der Methylcyklohexanole entstehenden Kohlenwasserstoffen mit einem Gemisch von Isomeren begnügen muß, bei dem allerdings ein bestimmtes Methylcyklohexen wesentlich überwiegt. Nach O. Wallach[1])

[1]) A. **359**, 290 [1908].

ist das Δ_1-Methylcyklohexen das stabilste der drei Isomeren, was vor allem daraus hervorgeht, daß bei der Wasserabspaltung von p-Hexahydrokresol mit Chlorzink neben Δ_3- auch Δ_1-Methylcyklohexen entsteht.



Ob auch die Δ_2-Verbindung in dem Gemisch vorhanden ist, läßt Wallach dahingestellt.

Nach B. Senderens[1]) gewinnt man sehr reines Δ_3-Methylcyklohexen durch katalytische Wasserabspaltung aus p-Hexahydrokresol mit mittelstarker Schwefelsäure. Ich versuchte die Wasserabspaltung einmal auf die gleiche Weise und ein andermal durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat und kam so nach mehrmaligem sorgfältigen Fraktionieren zu einem Kohlenwasserstoff, dessen Konstanten mit dem für Δ_3-Methylcyklohexen in der Literatur[2]) angegebenen gut übereinstimmten.

Die katalytische Oxydation verlief genau so, wie beim Δ_1-Methylcyklohexen angegeben ist. Auch hier wurden nur etwa 50 % der äquimolekularen Menge Sauerstoff aufgenommen, und das Oxydationsprodukt ließ sich in ähnliche Verbindungen scheiden.

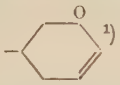
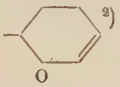
---

[1]) C. r. **154**, 1168 = C. **1912** II 31.

[2]) F. Eijkman, Chemisch Weekblad **3**, 653 [1906]; **4**, 41 [1907] = C. **1907** II 1211.

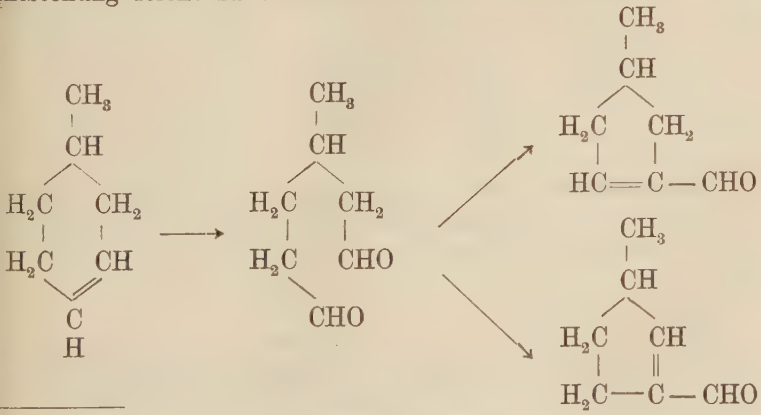
a) Aus der festen, durch Absaugen und Ausäthern gereinigten Bisulfitverbindung wurde ein gelbes, schwach nach Bittermandelöl riechendes, gegen Permanganat stark ungesättigtes Öl von der Bruttoformel $C_7H_{10}O$ erhalten. Der Siedepunkt war nicht einheitlich (186—204 °). Die Molekularrefraktion ergab einen um 0,42 höher liegenden Wert als den für $C_7H_{10}O$ berechneten, was auf eine einfache Konjugation von Doppelbindungen zurückgeführt werden kann.

An ungesättigten Ketonen, die sich vom Δ_3-Methylcyklohexen ableiten, kommen für die katalytische Oxydation folgende beiden Verbindungen in Frage:

	Formel	Siedep.	F. P. Semikarbazon
I		172—174 ° 66 ° 12 mm	177—178 °
II		189 °	158 °

Leider sind von diesen Ketonen keine Konstanten weiter angegeben, so daß ich die von mir ermittelten Daten nicht vergleichen kann.

Obwohl der hohe Siedepunkt meines Ketons auf Formel II hinweist, steht es jedoch nicht fest, ob überhaupt ein Keton vorliegt, oder ob sich ein ungesättigter Aldehyd gebildet hat, dessen Entstehung leicht zu erklären wäre:



[1]) A. Kötz, J. pr. [2] **80**, 493—510 [1909].
[2]) A. Kötz u. Th. Grethe, J. pr. [2] **80**, 498 [1909] u. A. **379**, 20 [1911].

Derartige Methylcyklopentenaldehyde sind in der Literatur kaum beschrieben. Nach C. Harries und F. Comberg[1]) entsteht vermutlich eins von ihnen bei der Spaltung des Ozonides vom Citronellal. Bemerkenswert ist, daß in diesem Falle Fraktionen, in denen man noch Aldehyd erwarten sollte, nicht mit Semikarbazid reagierten.

Auch das von mir frisch aus der Bisulfitverbindung regenerierte Öl verhielt sich Semikarbazid gegenüber völlig indifferent. Beim Stehenlassen polymerisierte es sich rasch, indem sich eine feste wohlkristallisierte Verbindung abschied. Der Verbrennung nach bestand sie nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol aus einem Anlagerungsprodukt von CH_3OH an $C_7H_{10}O$. Die Analyse des nicht umkristallisierten festen Produktes deutete auf eine Anlagerungsverbindung von H_2O an $C_7H_{10}O$ hin. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast wies auf eine bimolekulare Verbindung hin[2]).

Weitere Versuche müssen die Konstitutionsaufklärung dieses mit Bisulfit reagierenden Oxydationsproduktes des Δ_3-Methylcyklohexens bringen[3]).

β) Wie beim Δ_1-Methylcyklohexen so konnten auch bei der $\Delta_{1,2}$-Verbindung aus den Autoxydationsprodukten durch Natronlauge geringe Mengen Phenole isoliert werden, deren Siedepunkt zwischen 190 und 200° lag.

γ) Etwa 75 % der Oxydationsprodukte waren ungesättigte sekundäre Alkohole, die sich bei gewöhnlichem Druck destillieren ließen und innerhalb 20° übergingen:

	Fraktionen	d_{16}	n_D^{16}	Mol.-Refr.	F. P. Phenolurethan
1.	170—175°	0,943	1,46850	33,07	
2.	175—180°	0,955	1,47877	33,29	75°
3.	180—185°	0,960	1,47974	33,17	
4.	185—190°	0,963	1,48071	33,12	

Die Molekularrefraktion für $C_7H_{12}O$ berechnet sich zu 33,38.

Eine im Vakuum destillierte Fraktion von einem früheren Versuche (Siedep.$_{20}$ 82—88°; $d_{15} = 0{,}960$; $n_D^{15} = 1{,}47780$) gab

[1]) A. **410**, 44 [1915].

[2]) Nach A. Wacker, Diss. Göttingen **1908** S. 14, entsteht bei der Kondensation von Cyklohexanon mit alkoholischer Kalilauge ein wohlkristallisiertes Anlagerungsprodukt von einer Molekel Alkohol an Bicyklohexenhexanon.

[3]) Über die Polymerisation der 1,2-Methylcyklohexenone vgl. L. Ruzicka, Helv. III, **1919**, 781.

leicht ein festes Phenylurethan, das jedoch nicht kristallisieren wollte. Ein Teil derselben Fraktion wurde hydriert, wobei leicht die einer Doppelbindung entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Die Daten dieses Hydrierungsproduktes und die in der Literatur[1]) für Hexahydrokresole beschriebenen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Mein Präparat, Hydrierungsprodukt von Fraktion	Siedep.	d_{20}	n_D^{20}	F. P. Phenylurethan
82–88° 20 mm	170—173°	0,915	1,4570	125°
2c-oxy-1t-Methylcyklohexan	169—170°	0,934	1,4623	95°
2c-oxy-1c- „	166°	0,929	1,4590	103°
3c-oxy-1c- „	174—175°	0,922	1,4550	91°
3c-oxy 1t- „	172°	0,918	1,4580	96—97°
4c-oxy-1c- „	173°	0,920	1,4592	98°
4c-oxy-1t- „	173°	0,918	1,4586	124—125°

Die Daten meines Hydrierungsproduktes kommen denen von 4c-oxy-1t-Methylcyklohexanol am nächsten. Vor allem weist der Schmelzpunkt des Phenylurethans auf diesen Alkohol hin. — Die Bildung eines p-Methylcyklohexenols, das nach der Hydrierung in trans-p-Methylcyklohexanol übergeht, unter den Oxydationsprodukten des Δ_3-Methylcyklohexen wird verständlich, wenn man annimmt, daß neben dem Δ_3- auch der Δ_2-Kohlenwasserstoff bei der Wasserabspaltung mit entstanden ist. Wenn man sich weiter die Frage vorlegt, warum hier bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle die trans-Verbindung entstanden ist, so ist zu bedenken, daß schon die ungesättigten sekundären Alkohole, die sich vom Δ_2- und Δ_3-Methylcyklohexen ableiten, in zwei stereoisomeren Formen (cis-trans-Isomerie) auftreten können. Hat sich bei der katalytischen Oxydation die trans-Verbindung gebildet, so müßte sie nach der Hydrierung auch ein trans-Methylcyklohexanol geben. Daß in meinem Präparat noch trans-p-Methylcyklohexanol, das Ausgangsmaterial des Kohlenwasserstoffes, vorhanden gewesen sei, ist höchst unwahrscheinlich, da ich den Kohlenwasserstoff über Natrium destilliert habe.

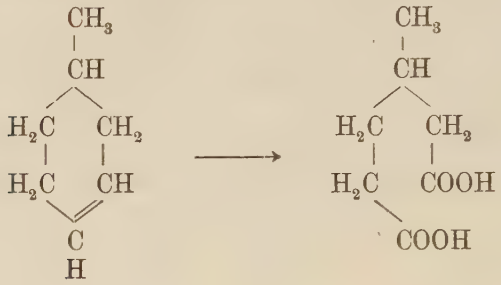
In weiteren Versuchen sollen die einzelnen Fraktionen der ungesättigten Alkohole hydriert werden, um durch Vergleich mit den bekannten Methylcyklohexanolen Einblick in die Lage der Hydroxylgruppen zu gewinnen.

δ) Den bei der Vakuumdestillation zurückgebliebenen dunklen, stark sauer reagierenden Produkten konnte ich durch Natron-

[1]) A. Skita, A. **431**, 4 [1923].

lauge eine Säure entziehen, die aus Benzol schön kristallisierte und deren bei 93—94° liegender Schmelzpunkt auf β-Methyladipinsäure[1]) hindeutete.

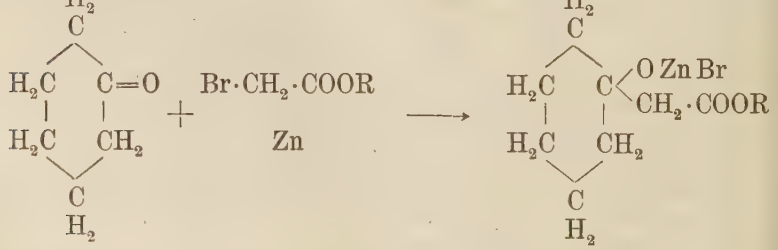
Die Entstehung dieser Säure ist leicht zu erklären:



c) Methencyklohexan.

Da sich das β-Phellandren und β-Terpinen[2]) leicht autoxydieren, indem die Methen-Gruppe (>C = CH_2) abgespalten bezw. in die Aldehydgruppe übergeführt wird, war es von Interesse zu erfahren, wie sich das einfacher gebaute Methencyklohexan der Einwirkung von Sauerstoff gegenüber verhielte. Man konnte erwarten, daß entweder Cyklohexanon oder Hexahydrobenzaldehyd entstünde.

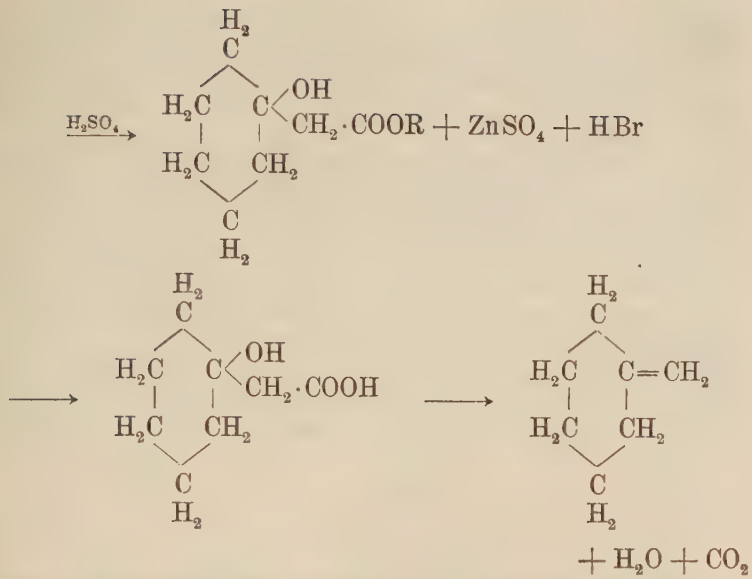
Der Kohlenwasserstoff wurde durch die von Wallach[3]) verbesserte Methode von Reformatzki aus Cyklohexanon, Bromessigester und Zink dargestellt.



[1]) C. Mannich, B. **41**, 569 [1908]. Die α-Methyladipinsäure schmilzt bereits bei 64°.

[2]) vgl. S. 6.

[3]) A. **347**, 329 [1906], **359**, 291 [1908]; **361**, 262 [1908].



Eine katalytische Oxydation des Kohlenwasserstoffes erfolgte nicht; selbst bei längerem Schütteln wurde kein Sauerstoff verbraucht. Von dem quantitativ zurückgewonnenen Kohlenwasserstoff erwiesen sich Siedepunkt, Dichte und Brechungsexponent als fast vollkommen unverändert.

Im Gegensatz zu seinen Isomeren ist Methencyklohexan also eine gegen freien Sauerstoff sehr beständige Verbindung[1]).

2. Δ_3-p-Menthen.

R. Willstätter und E. Sonnenfeld[2]) prüften bei ihren Versuchen über Oxydationskatalyse auch Menthen und beobachteten, daß 1 Mol. bei 142stündigem Schütteln genau 1 Mol. Sauerstoff aufnahm. Von dem rohen Oxydationsprodukte machten sie eine Elementaranalyse, die etwa auf die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ stimmte; da das gewöhnliche Menthen $C_{10}H_{18}$ nur eine Doppelbindung, und zwar von bekannter Lage aufweist, so war zu erwarten, daß sich an ihm der Verlauf der Autoxydation einfacher und klarer feststellen ließe als an den zweifach ungesättigten

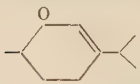
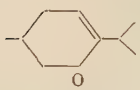
[1]) Nach K. v. Auwers u. Ph. Ellinger, A. 387, 224 [1912], zeigt das Methencyklohexan keine besondere Neigung zur Oxydation und Polymerisation, denn nach 24stündigem Schütteln mit Luft wurden Dichte und Brechungsindex so gut wie unverändert gefunden.

[2]) B. 47, 2814 [1914] u. Dissertation E. Sonnenfeld, Zürich 1918/19.

Terpenen $C_{10}H_{16}$ von gleichem Kohlenstoffgerüst. Darum suchte ich hier die einzelnen Produkte abzuscheiden und zu kennzeichnen.

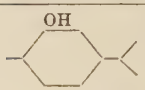
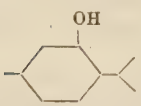
Aus optisch aktivem Δ_3-p-Menthen erhielt ich nach katalytischer Oxydation in ähnlichen Verfahren wie bei den Methylcyklohexenen

a) über die Sulfitverbindung wenig eines karvonartig riechenden gelben Öles mit Eigenschaften, die denen von Carvenon[1]) und Δ_4-p-Menthenon-3[2]) nahekommen.

Formel	Siedep.	d_{20}	n_D^{20}	Gefund. Mol. Refr.	Auf $C_{10}H_{16}O$ ber. Mol. Refr.
Öl aus der Sulfitverbindung	210–233°	0,920	1,46903	46,04	45,82
	232—233°	0,929	1,4820	46,64	45,82
	211—212°	0,9165	1,4726	46,49	45,82

Die zur Verfügung stehende geringe Menge Keton erlaubte nicht eine sorgfältige Fraktionierung auszuführen. Ohne weiteres gab das aus der Sulfitverbindung regenerierte Öl kein festes Semikarbazon. Bei der Hydrierung wurde leicht die einer Doppelbindung entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen. Das farblose Produkt roch angenehm nach Tetrahydrocarvon, gab aber leider auch kein festes Semikarbazon, sehr wahrscheinlich deshalb, weil auch hier noch ein Isomerengemisch vorlag.

β) Aus den gegen Sulfit indifferenten Anteilen wurde durch Vakuumdestillation ein gelbliches Öl gewonnen, dessen Elementar-

Forme	Siedep.	d	n_D
Mein hydriertes Präparat	210–225°	0,915 (20°)	1,4601 (20°)
	220°	0,904 (22°)	1,4636 (22°)
	212,5°	0,890 (20°)	—

[1]) O. Wallach, B. 28, 1961 [1904]; A. 286, 133 [1895].
[2]) O. Wallach, A. 397, 213 [1913].

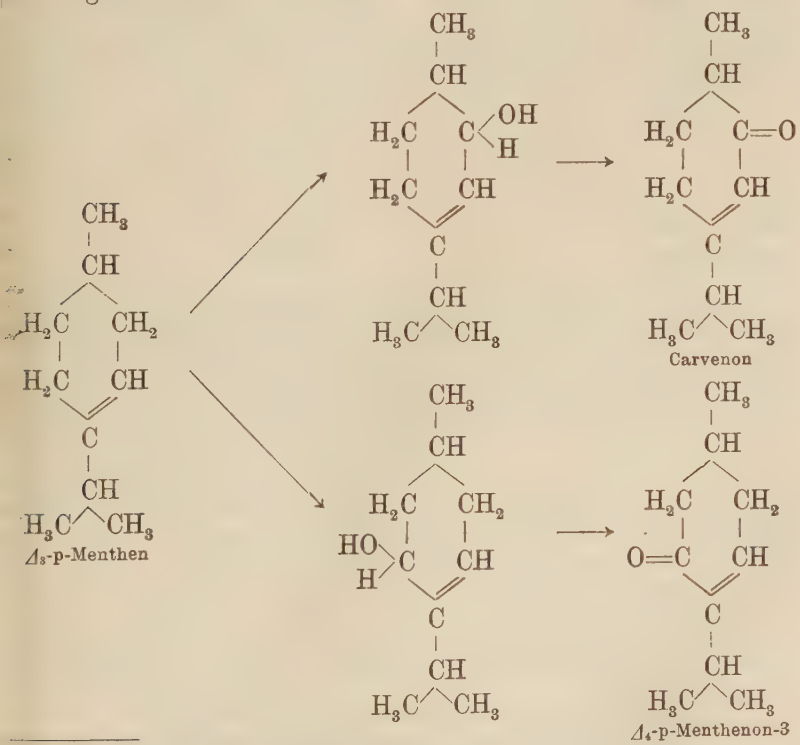
analyse ungefähr auf die Formel $C_{10}H_{18}O$ stimmte. Auch dieses Öl wurde hydriert. Es wies dann vorstehende Konstanten auf, die mit den Daten von Tetrahydrocarveol[1]) und Menthol[2]) verglichen wurden.

Ein Teil gab mit Chromsäure oxydiert gesättigtes Keton, aus dem eine kleine Menge eines gut kristallisierenden Semikarbazones vom F. P. 180—185° erhalten wurde.

Tetrahydrocarvon (aktiv): F.P. Semikarbazon 186—188°
Menthon „ : F.P. „ 184°

γ) Reichlich ein Drittel des Menthens war in unflüchtige Verbindungen übergegangen, die nicht näher untersucht wurden.

Wenn auch aus den entstandenen Ketonen und Alkoholen infolge Materialmangels keine einheitlichen Verbindungen gewonnen wurden, so lassen doch die Eigenschaften der Produkte nicht daran zweifeln, daß im wesentlichen der Oxydationsvorgang der folgende war:



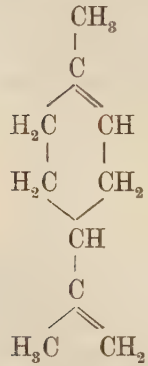
[1]) O. Wallach, A. 277, 131 [1894].
[2]) vgl. E. Gildemeister, Die ätherischen Öle Bd. 1 S. 405.

3. Terpene $C_{10}H_{16}$.

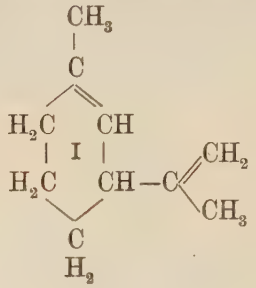
α) Sylvestren.

1. Veränderung an der Luft und Verhalten bei der katalytischen Oxydation.

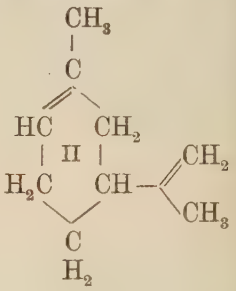
Da die einfacheren Autoxydationsprodukte vom Pinen und Limonen bekannt sind, lag es nahe, auch das Sylvestren auf sein Verhalten an der Luft hin zu untersuchen. Das Sylvestren ist ein seltener vorkommendes Terpen[1]) und der einzige im Pflanzenreich aufgefundene Vertreter der m-Menthanreihe.



Limonen (Dipenten)



oder



Sylvestren

Über die Autoxydation dieses interessanten Terpenkohlenwasserstoffes finden sich in der Literatur nur wenig Angaben. So konnten C. T. Kingzett und C. Woodcook[2]) unter den Produkten, wie bei den meisten ätherischen Ölen, Wasserstoffperoxyd, Ameisen- und Essigsäure nachweisen. In einer Arbeit von P. Klason[3]) wird eine Methode zur Beurteilung von autoxydierten ätherischen Ölen beschrieben, die auf der Umsetzung von Cymolmerkaptan mit dem als Peroxyd gebundenen Sauerstoff beruht. Unter anderem prüfte P. Klason auch das Sylvestren auf sein Sauerstoffaktivierungsvermögen und fand dieses nicht viel niedriger als das vom Pinen. Es ist jedoch zu bemerken,

[1]) Eine im praktischen Teil beschriebene Untersuchung deutschen Holzterpentinöls aus Kiefernstücken vom Solling zeigte, daß Sylvestren hierin kaum vorhanden ist.

[2]) Journ. Soc. chem. Ind. **29**, 791 [1910]; **31**, 265 [1912].

[3]) Ch.-Z. **35**, 537 [1911]. Im Referat in Schimmels Berichten Okt. **1911**, 93 ist die das Sylvestren betreffende Beobachtung Klasons falsch wiedergegeben.

daß die genannten Forscher nur Fraktionen von russischen bezw schwedischen Terpentinölen zu ihren Versuchen verwandten und keinen einheitlichen Kohlenwasserstoff vor sich hatten.

Im gewissen Gegensatz zu der Angabe von Klason steht die Bemerkung in Schimmels Berichten[1]), daß das Öl von Pinus longifolia infolge seines hohen Sylvestrengehaltes nicht die wertvollen sauerstoffabsorbierenden Eigenschaften der anderen fast nur aus Pinen bestehenden Terpentinöle besitzt.

Von der Firma Schimmel & Co., die reines über das Dichlorhydrat aus dem Öl von Darcryodes hexandra gewonnenes l-Sylvestren[2]) an der Luft stehen ließ, wurde beobachtet, daß es nach drei Monaten stark verharzt war, während d-Sylvestren nach derselben Zeit nur zum Teil verharzt war.

In Übereinstimmung mit den Angaben der Firma Schimmel & Co. fand ich, daß reines d-Sylvestren aus kristallisiertem Dichlorhydrat, mit etwa der gleichen Menge Wasser der Einwirkung der Luft ausgesetzt, sich schon nach wenigen Wochen merklich veränderte. Das spezifische Gewicht stieg, die optische Drehung nahm ab und die Farbe wurde gelbbraun. Das autoxydierte Sylvestren reagierte sauer und zeigte starke Peroxydreaktion, indem es aus einer wäßrigen Jodkaliumlösung rasch Jod ausschied. Wie C. T. Kingzett konnte ich in der wäßrigen Schicht Ameisen- und Essigsäure sowie Wasserstoffperoxyd nachweisen.

Bei der katalytischen Oxydation des Sylvestrens wurde der Sauerstoff anfangs sehr rasch absorbiert. Bald ließ die Reaktionsgeschwindigkeit aber nach, und nur nach langem Schütteln und öfterem Katalysatorzusatz wurde die äquimolekulare Menge Sauerstoff aufgenommen. Das Oxydationsprodukt war ein dunkelbraunes dickes Öl und zeigte einen anderen Geruch als das reine Sylvestren. Ein Moloxyd konnte ich mit Jodkalium nicht nachweisen, wohl aber fand nach der Wasserdampfdestillation sich Wasserstoffperoxyd in der Vorlage[3]).

2. Scheidung der Oxydationsprodukte in Ketone und Alkohole.

Die Produkte der freiwilligen und der katalytischen Oxydation wurden in gleicher Weise mit Wasserdampf behandelt

---

[1]) April **1911**, 115.

[2]) Von A. More, P. Ch. S. **30**, 10 [1914] wurde die Anwesenheit von l-Sylvestren in diesem Öle bereits wahrscheinlich gemacht.

[3]) Die entsprechenden Beobachtungen wurden beim Pinen gemacht, s. H. Wienhaus u. P. Schumm, A. **439**, 21 [1924].

und von den flüchtigen Anteilen die im Vakuum höhersiedenden mit neutralem Sulfit ausgeschüttelt. Beim Zerlegen der Sulfitlösung wurde ein Öl erhalten, das sich als Keton erwies, während die indifferenten Produkte alkoholische Bestandteile enthielten.

Untersuchung des Sylvecarvons.

Das aus der Sulfitverbindung abgeschiedene Öl roch kräftig, entfernt an Carvon erinnernd, und hatte die Bruttoformel $C_{10}H_{14}O$. Die Bestimmung der Molekularrefraktion ergab gegenüber dem für $C_{10}H_{14}O$ $\overline{\overline{\text{ }}}_2$ berechneten Wert eine Exaltation von 1,1, die etwas höher liegt als die für einfache Konjugation von Doppelbindungen von K. v. Auwers und M. Hassenland[1]) am Pulenon ermittelten (0,83) und ungefähr der von H. Wienhaus und P. Schumm[2]) am Verbenon gefundenen entspricht.

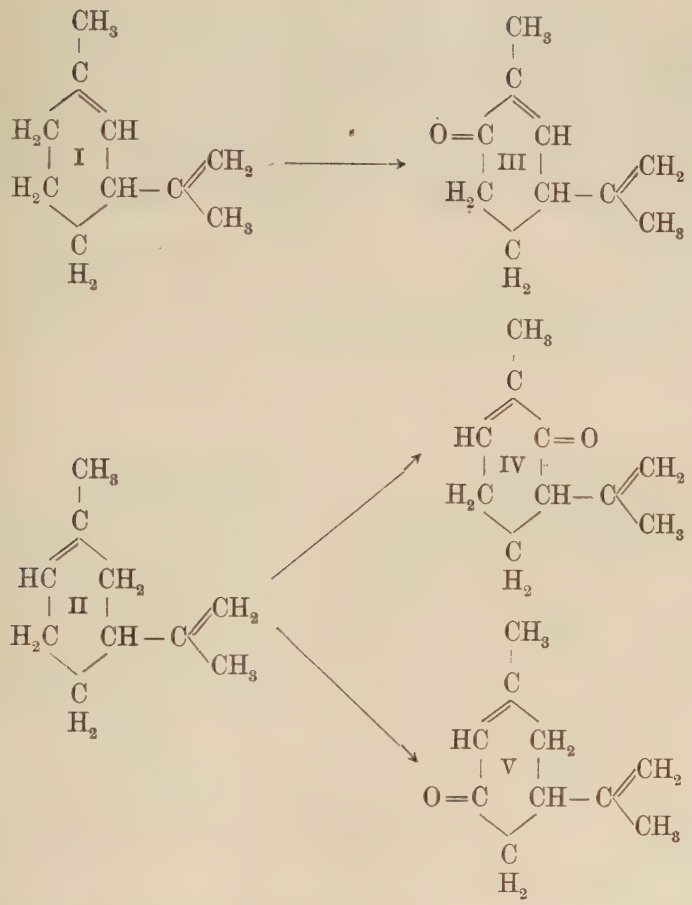
Das Keton bildete leicht ein in Methylalkohol schwer lösliches Semikarbazon vom Schmelzpunkt 200—203°, während das Oxim nicht fest erhalten werden konnte. Es ist also verschieden von dem Sylvecarvon, das O. Wallach[3]) aus dem Sylvestrennitrosochlorid darstellte und von dem er das Oxim zwar auch als Öl, das Semikarbazon aber mit ganz anderem Schmelzpunkte (175—177°) erhielt. Andere Konstanten, die mit denen meines Ketones verglichen werden könnten, sind nicht angegeben. Für beide Ketone bleibt noch die Konstitution auf chemischem Wege zu beweisen.

Beim Sylvestren ist zu beachten, daß verschiedene Ketone sich nicht nur durch verschiedene Stellung der Sauerstoffatome ergeben können, sondern daß nach O. Wallach[4]) schon der aus dem Dichlorhydrat regenerierte Kohlenwasserstoff ein Gemisch von I und II zu sein scheint, worauf nicht nur das Siedeintervall, sondern auch die Ergebnisse der Oxydation des Sylveterpineols hinweisen.

In Analogie mit den Erfahrungen am Limonen wird man meinem Keton Formel III oder IV zuschreiben können. Sehr wohl möglich erscheint auch Formel V.

---

[1]) B. **41**, 1801 [1908].
[2]) A. **439**, 32 [1924].
[3]) A. **357**, 74 [1907].
[4]) A. **399**, 157 [1913].



Für das Sylvecarvon von O. Wallach hat man die Wahl nur zwischen Formel III und IV.

Untersuchung des Sylvecarveols.

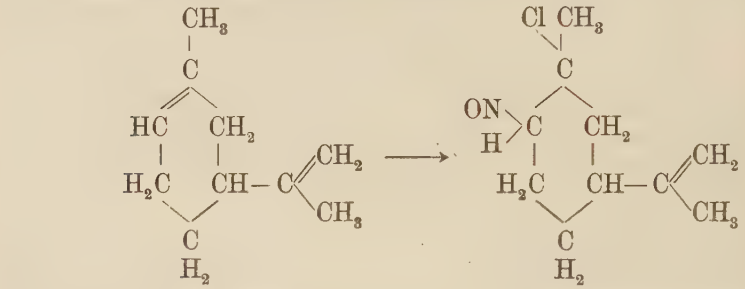
Die gegen neutrales Sulfit indifferenten Anteile enthielten zufolge einer Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Tschugaeff-Zerewitinoff etwa 75% Alkohole. Durch mehrmaliges Destillieren wurde eine Fraktion erhalten, deren Verbrennung gut auf die Formel $C_{10}H_{16}O$ stimmende Werte lieferte. Der Alkohol war zweifach ungesättigt, was die Molekularrefraktion andeutete und durch Hydrierung nachgewiesen wurde. Die Oxy-

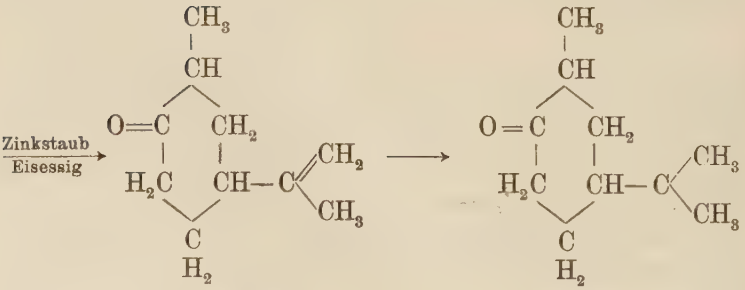
dation mit Chromsäure lieferte jedoch nur in sehr schlechter Ausbeute ein Keton. Dieses gab das gleiche Semikarbazon wie das durch Autoxydation entstandene Keton.

Beim Hydrieren des rohen Alkohols wurde die für zwei Doppelbindungen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Aus dem pfefferminzartig riechenden m-Menthanol entstand bei der Oxydation ein leicht mit Semikarbazid reagierendes Keton (m-Menthanon).

Ein Sylvecarveol ist bisher nicht in der Literatur beschrieben worden.

Vergleichshalber stellte ich ein optisch aktives m-Menthanon nach folgendem Reaktionsverlauf dar:





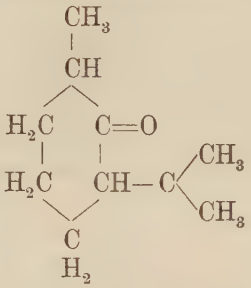
Die daneben entstandenen Amine wurden nicht weiter untersucht.

Dieser von O. Wallach[1]) aufgefundene Weg von Kohlenwasserstoffen zum Keton ist bisher nur zur Umwandlung einfach ungesättigter Kohlenwasserstoffe verwandt worden. Das vorliegende Beispiel und ein Vergleichsversuch am Limonen, wobei

[1]) A. **379**, 196 [1911]; **381**, 88 [1911]; **389**, 191 [1912].

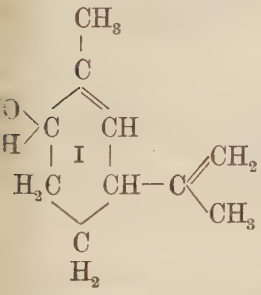
Dihydrocarvon erhalten wurde, zeigen aber, daß die Reaktion ohne weiteres auf doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoffe übertragbar ist.

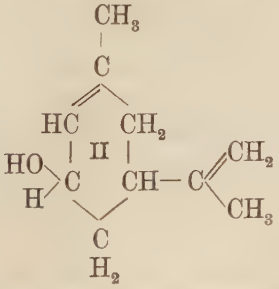
Nach A. Kötz und A. Michels[1]) reagiert das (synthetische, inaktive) Methyl-1-Isopropyl-3-Hexanon-2

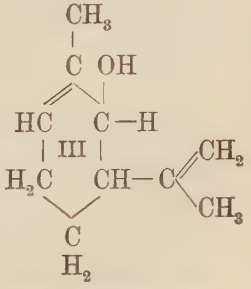


nicht mit Semikarbazid. Die von mir erhaltenen schön kristallisierte Semikarbazone bildenden Ketone können demnach das Sauerstoffatom nicht an C_2 tragen. Das m-Menthenon aus dem Nitrosochlorid leitet sich also von der Sylvestrenformel II, nicht I ab, wie es oben schon formuliert ist.

Nun unterscheidet sich aber dessen Hydrierungsprodukt im Schmelzpunkt des Semikarbazones (184°) erheblich von dem m-Menthanon aus hydriertem Alkohol von der Autoxydation. (F.P. Semikarbazon 201—204.) Dieser Unterschied kann durch cis-, trans-Isomerie oder durch Stellungsisomerie hervorgerufen sein. Im ersten Falle käme also dem durch das zugehörige Ketonsemikarbazon gekennzeichneten Alkohol von der Autoxydation Formel I, im zweiten Falle Formel II zu.







Formel III scheidet aus, da ein zu solchem Alkohol zugehöriges zweifach ungesättigtes Keton erfahrungsgemäß noch viel weniger zur Semikarbazidbildung neigen wird als das zu-

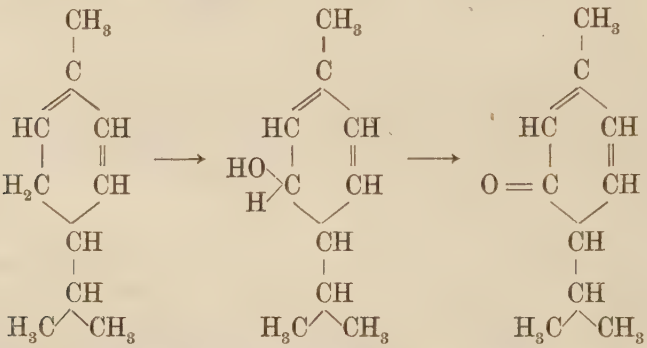
[1]) Dissertation A. Michels, Göttingen 1906, S. 22.

gehörige gesättigte Keton von Kötz und Michels mit derselben Anordnung der C-Atome[1]). Hiermit ist nicht gesagt, daß ein Alkohol der Formel III nicht nebenher gebildet sei.

Ungünstige Umstände (s. Praktischer Teil S. 68) verhinderten die angestrebte Aufklärung der aus diesen Versuchen entstandenen Fragen.

β) α-Phellandren.

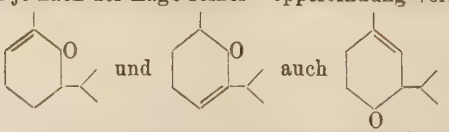
Beim Pinen, Limonen und Sylvestren greift bei der Autoxydation der Sauerstoff die der Doppelbindung benachbarte reaktionsfähige Methylengruppe an. Auch das α-Phellandren enthält eine solche Gruppe, so daß man hier einen analogen Autoxydationsvorgang erwarten konnte:



Das zur Autoxydation angesetzte l-α-Phellandren stammte von der Firma Schimmel & Co. und war höchstwahrscheinlich aus australischem Eukalyptusöl gewonnen worden. Beim Stehen an der Luft wurde das über Natrium im Vakuum destillierte linksdrehende Terpen im Laufe von 3 Monaten dickflüssig, gelbbraun und rechtsdrehend[2]).

---

[1]) Das von O. Wallach, A. 360, 78 [1908], aus synthetischem m-Menthen über das Nitrosochlorid dargestellte m-Menthenon mit dem Semikarbazon vom F.P. 150—151° kann nicht zur Entscheidung angeführt werden, da der Kohlenwasserstoff, von dem ausgegangen wurde, schon nicht einheitlich war und von ihm je nach der Lage seiner Doppelbindung verschiedene Ketone,



können. Von meinem m-Menthenon (Semikarbazon F.P. 192—194°) aus Sylvestrennitrosochlorid ist dieses Produkt sicher verschieden.

[2]) Nach C. Bacon, Philippine Journ. of Sc. 4, (A) 101 [1909], ist die optische Drehung des d-α-Phellandrens sehr veränderlich und wird unter

Den flüchtigen Anteilen des Produktes ließ sich durch neutrales Sulfit ein Keton entziehen, dessen Analysendaten und Konstanten auf Δ_2-Isopropyl-4-cyklohexenon stimmten. Es gab ein wohlkristallisiertes Oxim. Da nach Behandlung mit Silberoxyd keine Säure gleichen Kohlenstoffgehaltes zu fassen war, so lag kaum ein Aldehyd vor. Hydrierung führte zum Isopropylcyklohexanon, das durch sein Semikarbazon gekennzeichnet wurde. Wie ich S. 5 schon erwähnt habe, gewann O. Wallach das Δ_2-Isopropyl-4-cyklohexenon durch Autoxydation von β-Phellandren aus Wasserfenchelöl. Da man die Bildung des Isopropylcyklohexenons aus α-Phellandren nicht ohne weiteres erklären kann, so muß man schließen, daß das α-Phellandren (des australischen Eukalyptusöles von Eukalyptus amygdalina) von β-Phellandren in erheblicher Menge begleitet ist. Hiermit ist ein Mittel zum Nachweis des letzteren Terpens im ersteren gegeben.

Die gegen neutrales Sulfit indifferenten Anteile enthielten etwa zu 40% Alkohole, wie aus einer Bestimmung nach Tschugaeff-Zerewitinoff hervorging. Molekularrefraktion und Verbrennung stimmten recht gut auf die Formel $C_{10}H_{16}O$.

Weitere Versuche müssen entscheiden, von welchem Phellandren sich dieser Alkohol ableitet. Wenn er nach Hydrierung und Oxydation mit Chromsäure Menthon liefert, muß man ihn als Derivat des α-Phellandrens ansehen. Entstehung von Tetrahydrocarvon in der gleichen Reaktionsfolge würde auf Herkunft aus β-Phellandren hinweisen.

Kristallinische Abscheidung in alten Phellandrenen.

In einer d-α-Phellandrenfraktion aus Bitterfenchelöl, die schon jahrelang verkorkt gestanden hatte, bemerkten wir am Boden und an den Wänden der braunen Flasche schön ausgeprägte wasserhelle Prismen. Sie schmolzen bei 164—165°.

Ich war diesen Kristallen bei der im vorigen Abschnitt beschriebenen Autoxydation von l-α-Phellandren nicht begegnet, erhielt sie aber auch, als dasselbe Phellandren etwa ein Jahr im verkorkten Erlenmeyerkolben gestanden hatte.

In der Literatur fand ich, daß von der Firma Schimmel & Co.[1]) im Jahre 1901 Kristalle aus hochsiedenden Teilen von französischem Bitterfenchelöl isoliert wurden. Der angegebene Schmelzpunkt stimmte mit dem von mir gefundenen überein.

---

dem Einfluß von Sonnenlicht herabgesetzt. Von R. Leimbach, Wallach-Festschrift, Göttingen **1909**, 502, wird diese Beobachtung Bacons an einem l-α-Phellandren bestätigt.

[1]) Schimmel Ber. April **1901**, 13.

In einer längeren Arbeit von M. Clover[1]) über das Elemiöl wird ebenfalls eine kristallisierte Substanz vom Schmelzpunkt 164—165° beschrieben, die nach Ansicht dieses Forschers ein Autoxydations- wie Hydratationsprodukt des im Elemiöl in größerer Menge vorkommenden α-Phellandrens ist. M. Clover setzte das aus dem Elemiöl herausfraktionierte Öl längere Zeit der Einwirkung der Luft aus und konnte dabei ebenfalls die kristallisierte Verbindung erhalten, während Elemiöl, das frei von α-Phellandren war, auch selbst nach längerem Stehen keine Kristalle ausschied. Außer einer Analyse, die auf die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ stimmte, woraus M. Clover schloß, es liege vielleicht ein Dioxyphellandren vor, sind über das kristallisierte Autoxydationsprodukt des d-α-Phellandrens keine Angaben gemacht.

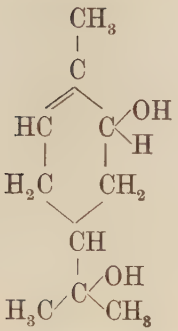
Zunächst konnte ich noch die Identität meiner Kristalle mit denen von Clover feststellen; in einer Flasche mit Elemiöl, die jahrelang gestanden hatte, fanden sich auf dem Boden Kristalle vor, die ebenso schmolzen wie die aus Phellandrenpräparaten und deren Schmelzpunkt nicht herabdrückten.

Die Kristalle sowohl aus d- wie aus l-α-Phellandren erwiesen sich als optisch inaktiv. Mit der geringen mir zu Gebote stehenden Menge konnte ich die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ durch Analyse bestätigen. Auch eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast entsprach ihr. Eine Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach Tschugaeff-Zerewitinoff kann nicht als einwandfrei gelten, da die Verbindung sich zu schwer in Amyläther löste; sie zeigte wenigstens 1 OH an. Gegen Permanganat war die Verbindung stark ungesättigt, an Brom nahm sie die äquimolekulare Menge auf. Die katalytische Hydrierung ging sehr rasch von statten, bis 6 Atome Wasserstoff pro Mol. aufgenommen waren. Das Hydrierungsprodukt war flüssig und leicht flüchtig. Offenbar waren zugleich mit der Äthylenbindung die Sauerstoffatome weghydriert worden.

Der Entstehung, Zusammensetzung und mehr oder weniger auch dem chemischen Verhalten nach ist die Verbindung nahe verwandt, vermutlich stellungsisomer mit dem Sobrerol oder Pinolhydrat (aktiv F.P. 148—149°, inaktiv F.P. 131°), dem Produkt gleichzeitiger Hydratation und Autoxydation des Pinens im Terpentinöl.

---

[1]) Philippine Journ. of Sc. 1907, 1 = C. 1907 II 1795 und Am. 39, 613 [1908] = C. 1908 II 60.



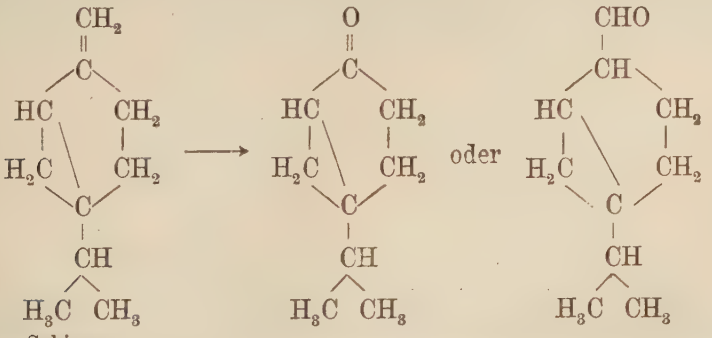
Pinolhydrat.

Bei der Bildung muß das in beiden Phellandrenen asymmetrische C_4 beteiligt sein, da die optische Aktivität verloren geht.

b) Bicyklische Terpene mit semicyklischer Äthylenbindung.

a) Sabinen.

Bei den Autoxydationsversuchen am β-Phellandren und an β-Terpinen[1]) behandelte O. Wallach auch das Sabinen[2]) in gleicher Weise mit Luft. Er hebt hervor, daß dieser Kohlenwasserstoff im Gegensatz zu den beiden anderen Terpenen trotz seiner ähnlichen Struktur gegen Luftsauerstoff sehr beständig ist. Da man in Analogie zum β-Phellandren und β-Terpinen erwarten konnte, daß sich bei der Autoxydation des Sabinens Sabinaketon oder ein Aldehyd bilden würde,



Sabinen

setzte ich reines, über Natrium destilliertes Sabinen mehrere Monate lang der Einwirkung des Luftsauerstoffes aus. Das Öl

[1]) vgl. S. 6.
[2]) A. **343**, 30 [1905]; A. **362**, 291 [1908].

färbte sich schwach gelb, veränderte aber seine Dichte nur wenig. Auch konnte ich mit Jodkalium kein Moloxyd nachweisen.

Beim Aufarbeiten durch Wasserdampfdestillation wurde hauptsächlich unverändertes Sabinen abgeblasen, während im Kolben ein helles gelbes Harz zurückblieb. Die geringen höhersiedenden Anteile des Wasserdampfdestillates wurden vergeblich auf Aldehyde und Ketone geprüft.

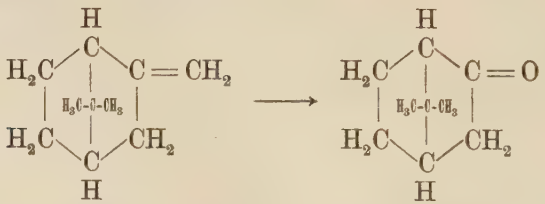
Bei einem Versuche, das Sabinen katalytisch zu oxydieren, wurde keine Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme beobachtet.

β) Fenchen.

Nicht so widerstandsfähig gegen Luftsauerstoff wie im Sabinen scheint die semicyklische Äthylenbindung im Fenchen zu sein.

Untersucht wurde ein d-Fenchen, das viele Jahre in einer lose verschlossenen Flasche, an der noch die Daten des ursprünglichen Kohlenwasserstoffes vermerkt waren, aufbewahrt worden war. Das Präparat war von gelbbrauner Farbe, dickflüssig und hatte einige Kristalle abgesetzt. Aus dem durch Wasserdampfdestillation von harzigen Beimengungen befreiten Autoxydationsprodukt konnte ein schön kristallisiertes Semikarbazon abgeschieden werden, dessen Schmelzpunkt (206°) und Analyse auf α-d-Fenchocamphoronsemikarbazon[1]) stimmten.

Wir dürften es demnach beim Fenchen mit einem dem β-Phellandren analogen Autoxydationsvorgang zu tun haben, da auch hier die Methengruppe abgespalten wird.



Fenchen Fenchocamphoron

Es ist nötig, nochmals reines über Natrium destilliertes Fenchen auf seine Autoxydationsprodukte hin zu untersuchen.

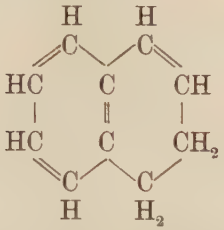
---

[1]) O. Wallach, A. **302**, 385 [1898].

4. Dihydronaphtaline.

a) Δ_1-Dihydronaphtalin.

Da sich im Δ_1-Dihydronaphtalin

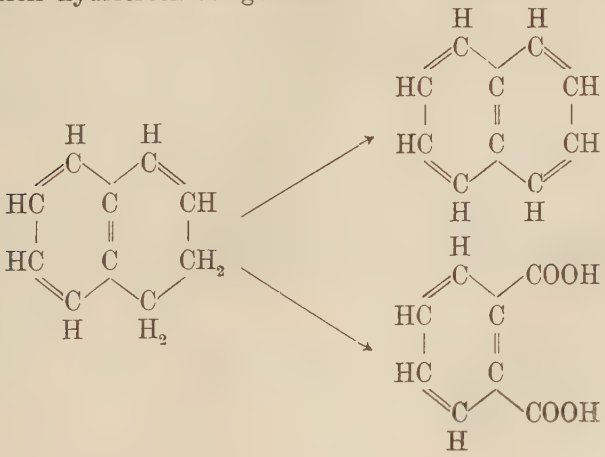


eine der Doppelbindung benachbarte Methylengruppe befindet, so schien die Möglichkeit gegeben, daß sich bei der katalytischen Oxydation auch hier Alkohol oder Keton, vielleicht auch durch Umlagerung ein Phenol bilden würde.

Bei mehrtägigem Schütteln wurden etwa 60% der äquimolekularen Menge Sauerstoff aufgenommen. Das mit Wasserdampf flüchtige Reaktionsprodukt bestand zum größten Teil aus unverändertem Dihydronaphtalin. Die zuletzt übergehenden Anteile wurden im Kühlrohr fest und waren reines Naphtalin, wie äußere Form, Geruch und Schmelzpunkt anzeigten.

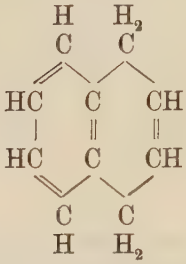
Das unflüchtige harzartige braune Produkt enthielt eine Säure, die durch Schmelzpunkt und Analyse als Phtalsäure erkannt wurde.

Bei der katalytischen Oxydation des Δ_1-Dihydronaphtalins tritt also neben einer tiefgreifenden Veränderung der Molekel nur Dehydrierung zum Naphtalin und eine oxydative Aufspaltung des partiell hydrierten Ringes ein.



b) Δ_2-Dihydronaphtalin.

Ähnlich dem Δ_1-Dihydronaphtalin verhielt sich auch die Δ_2-Verbindung:



Das Bestreben, sich zum Naphtalin zu dehydrieren, ist hier noch stärker ausgeprägt. Die Sauerstoffnahme (etwa 75% der äquimolekularen Menge) war bereits nach kurzer Zeit zu Ende und das Reaktionsprodukt war in der Hauptsache Naphtalin, dessen Schmelzpunkt aber anscheinend durch Reste von unverändertem Dialin herabgedrückt wurde, auf dessen Vorhandensein auch die Analyse hindeutete. Harz war diesmal nur sehr wenig entstanden. Phtalsäure wurde darin nicht gefunden; das Wasser, das zum Auskochen des Harzes gedient hatte, gab an Äther etwas Öl ab, das auf Zugabe von etwas Sodalösung intensiv blau wurde.

Einige Literaturangaben wiesen darauf hin, daß auch sonst die Dehydrierung vom Dihydronaphtalin zum Naphtalin leicht vor sich geht. So schüttelte H. Wieland[1]) eine Benzollösung von Dihydronaphtalin mit Palladiumschwarz und erhielt Naphtalin neben öligem Tetrahydronaphtalin. Das Bis-Dialin lieferte bei der Dehydrierung (Destillation über Bleioxyd im Kohlensäurestrom) nach J. v. Braun und G. Kirschbaum[2]) kleine Mengen Naphtalin und Tetralin. Von der β-Dihydronaphtoesäure gibt A. v. Baeyer[3]) an, daß sie beim Kochen mit Natronlauge unter Luftzutritt immer Naphtoesäure zurückliefere.

Sehr leicht autoxydierbar hingegen ist nach F. Straus und A. Rohrbacher[4]) das β-Keto-[tetrahydronaphtalin]. In alkalischer Lösung entsteht bei Luftzutritt eine tief indigoblaue Lösung, „der gelbrot gefärbte, leicht veränderliche Säuren zu-

---

[1]) B. **45**, 491 [1912].
[2]) B. **54**, 597 u. 607 [1921].
[3]) A. **266**, 194 [1891].
[4]) B. **54**, 46 [1921].

grunde zu liegen scheinen". Vermutlich ist die von mir beobachtete blaue Verbindung von derselben Art.

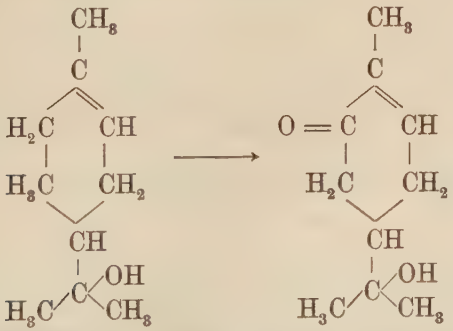
5. Ungesättigte Terpenalkohole.

1. α-Terpineol.

Es war wichtig zu untersuchen, inwieweit sich die katalytische Oxydation auch auf sauerstoffhaltige Verbindungen übertragen ließe. Versuche am α-Terpineol und Sylveterpineol hatten in der Tat Erfolg. Es genügte bereits, ein Kriställchen Osmiumtetroxyd zu der Acetonlösung der betreffenden ungesättigten Alkohole zu geben, um beim Schütteln eine gleichmäßige Sauerstoffaufnahme zu erzielen.

Aus dem dunkelbraunen Reaktionsprodukt, das durch Vakuumdestillation von Aceton und unverändertem α-Terpineol befreit wurde, konnte ein festes, schön kristallisierendes Semikarbazon abgeschieden werden. Die Untersuchung ergab, daß das Semikarbazon des Oxydihydrocarvons (Carvonhydrats) vorlag, das O. Wallach[1]) aus Pinolhydrat und Terpineolnitrosochlorid gewonnen hatte.

Die katalytische Oxydation beim α-Terpineol verläuft der Autoxydation des Limonens sehr ähnlich:

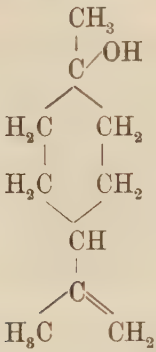


Der Sauerstoff greift auch hier vorwiegend nur C_6 an. Ob auch der zum Oxydihydrocarvon zugehörige Alkohol in dem Reaktionsprodukt mit vorhanden ist, ist noch nicht entschieden.

[1]) A. **291**, 347 u. 356 [1896]; H. Rupe und P. Schlochoff, B. **38**, 1719 [1905].

2. β-Terpineol.

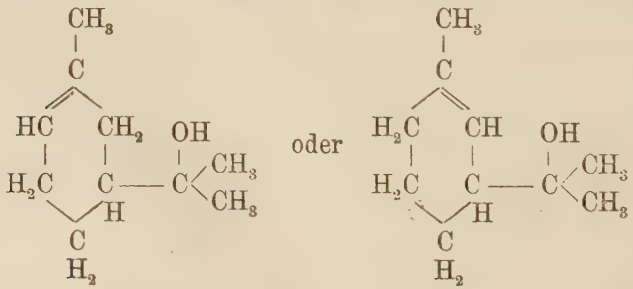
Bei diesem ungesättigten Alkohol



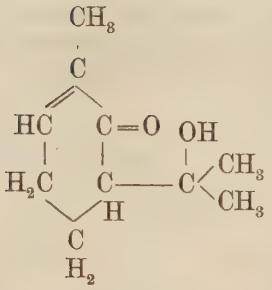
konnte trotz tagelangem Schütteln und reichlicher Katalysatorzugabe keine Sauerstoffaufnahme beobachtet werden.

3. Sylveterpineol.

Nach den Erfahrungen am α-Terpineol war zu erwarten, daß das ihm sehr ähnliche Sylveterpineol



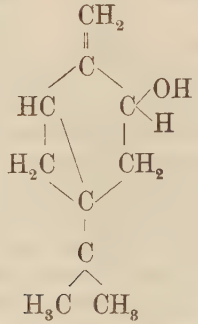
sich ebenfalls leicht katalytisch oxydieren ließe. — Ein Versuch an einer kleinen Menge Sylveterpineol, die mir freundlicherweise von Herrn Geheimrat Wallach zur Verfügung gestellt wurde, bestätigte diese Annahme vollkommen. Es wurde leicht die äquimolekulare Menge Sauerstoff aufgenommen. Obwohl ich bei der Aufarbeitung des dunkelbraunen sehr viskosen Öles genau wie beim α-Terpineol verfuhr, konnte ich mit Semikarbazid doch nicht das erwartete neue Keton abscheiden. Die Analyse des flüssigen Oxydationsproduktes wies jedoch auf zwei Sauerstoffatome in der Molekel hin. Wenn der Verbindung die Formel



zukommt, so ist nach dem im Abschnitt Sylvestren Gesagten ein Semikarbazon gar nicht zu erwarten.

4. Sabinol.

Reines Sabinol



nahm, mit einem Kriställchen Osmiumtetroxyd versetzt, auch nach längerem Schütteln keinen Sauerstoff auf.

6. Gesättigte Ketone.

a) Cyklohexanon.

Cyklohexanon ließ sich nicht katalytisch oxydieren. Die Versuche wurden mit kolloidalem Osmium und mit Osmiumtetroxyd als Katalysator und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

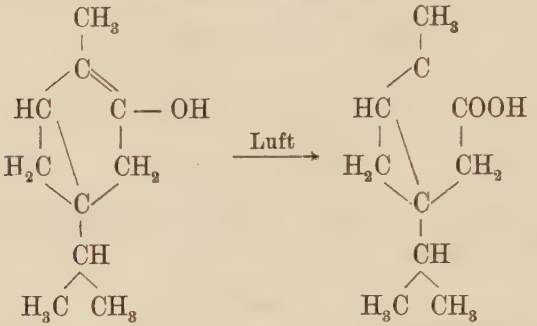
Über die Säuren, in welche sich das Keton bei jahrelangem Stehen verwandelt, habe ich S. 16 schon berichtet.

b) Tanaceton.

O. Wallach[1]) beobachtete, daß längere Zeit aufbewahrte thujon- und tanacetonhaltige Öle einen Gehalt an α-Thujaketo-

[1]) Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften, math.-nat. Klasse, Göttingen **1919**, 331.

säure aufwiesen. Es handelt sich hierbei zweifellos um einen Autoxydationsprozeß, bei dem man annehmen muß, daß das gesättigte Keton in der Enolform reagiert.



Thujon oder Tanaceton (Enolform)

α-Thujaketosäure.

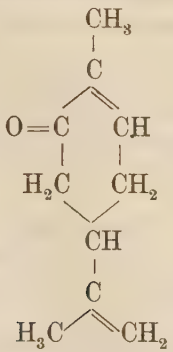
Ich versuchte diesen Vorgang mit Osmium katalytisch zu beschleunigen, aber vergeblich. Die geringe Menge Thujaketosäure, die sich gebildet hatte, wurde durch Analyse und Schmelzpunkt ihres Semikarbazones charakterisiert.

In gewissem Gegensatz hierzu steht die Beobachtung von K. v. Auwers[1]), daß die Autoxydation von 1,4 Dimethylcumaron bei Gegenwart von fein verteiltem Osmium wesentlich beschleunigt werden kann. Doch wurden diese Versuche nicht fortgesetzt, da es nicht gelang, so wirksame Osmiumpräparate, wie sie Willstätter und Sonnenfeld hatten, herzustellen.

7. Ungesättigte Ketone.

a) Carvon.

Bei diesem zweifach ungesättigten Keton,

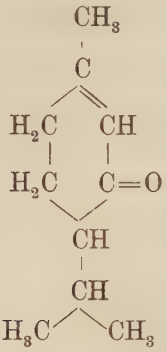


[1]) B. **49**, 820 [1916] — Formeln s. S. 12.

in dem sich auch eine der Doppelbindung benachbarte Methylengruppe befindet, konnte keine katalytische Oxydation erzielt werden.

b) Δ_1-p-Menthenon-3 (Piperiton).

Reines Δ_1-Menthenon-3 (Piperiton)



wurde nach 48stündigem Schütteln mit Osmium und Sauerstoff bei 40—50° unverändert zurückgewonnen.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich erklären, daß die Autoxydation der Terpenkohlenwasserstoffe vorwiegend zu einfachen Alkoholen und Ketonen führt und bisher keine Glykole, Oxyketone und Diketone nachzuweisen waren.

B. Praktischer Teil.

I. Beobachtungen über die Reaktionsbedingungen bei der Autoxydation.

a) Einfluß von Licht und Feuchtigkeit.

Die zu den Untersuchungen verwandte α-Pinenfraktion (weitaus Hauptteil) des griechischen Terpentinöls hatte folgende Konstanten:

Siedep. 155—157°; $d_{16} = 0{,}863$; $\alpha_D = +\,39°30'$ $[\alpha]_D = +\,48{,}8°$.

Durch je 50 g dieses Öles wurden in 4 Versuchen 400 l Luft innerhalb von 5 Tagen (täglich etwa 8 Stunden) dadurch gesaugt, daß die Flasche mit einem großen Glasballon verbunden war, aus dem Wasser in einen anderen Glasballon hinabfloß. In zwei Fällen wurde zum Terpentinöl die gleiche Gewichtsmenge Wasser gegeben. In den beiden anderen Fällen blieb Wasser ausgeschaltet und wurde die durchgeleitete Luft noch eigens zweimal durch konzentrierte Schwefelsäure und durch einen Chlorcalciumturm geleitet.

Am Ende der Versuche waren die physikalischen Eigenschaften des Terpentinöls je nach den Bedingungen verschieden geändert, und zwar zeigte es nach der Autoxydation

1. in Gegenwart von Licht und Wasser:
   $d_{17} = 0{,}883$; $\alpha_D = +\,32°20'$; $[\alpha]_D = +\,36{,}6°$,
2. in Gegenwart von Licht unter Ausschluß von Feuchtigkeit:
   $d_{17} = 0{,}881$; $\alpha_D = +\,35°17'$; $[\alpha]_D = +\,40{,}1°$,
3. im Dunkeln, in Gegenwart von Wasser:
   $d_{17} = 0{,}876$; $\alpha_D = +\,39°55'$; $[\alpha]_D = +\,45{,}6°$,
4. im Dunkeln und unter Ausschluß von Feuchtigkeit:
   $d_{17} = 0{,}873$; $\alpha_D = +\,39°,35'$; $[\alpha]_D = +\,45{,}3°$.

Es war also in allen Fällen nur eine geringe Veränderung der Konstanten eingetreten, was wohl auf die niedrige Außentemperatur zurückzuführen ist, die im Juni 1923 nicht mehr als 12—15° C betrug. Unter dem Einfluß des Lichtes (der direkten Einwirkung des Sonnenlichtes war das Öl tagsüber nur wenige Stunden ausgesetzt) nahm das Terpentinöl schwach gelbe Farbe

an, während es im Dunkeln vollkommen farblos blieb. Es ist möglich oder sogar recht wahrscheinlich, daß die Wirkung in den beiden ersten Versuchen nicht allein auf das Licht, sondern auch auf die gleichzeitige Sonnenwärme zurückzuführen ist.

Autoxydation von Cyklohexanon im Dunkeln.

Daß die Autoxydation auch bei Abwesenheit von direktem Sonnenlicht vor sich geht, zeigte ein Cyklohexanon, das mindestens 10 Jahre lang in einem Zimmer auf der Nordseite im Schrank gestanden hatte. An der Glaswand der verkorkten und nur halb gefüllten Flasche hatten sich kleine Kristalle abgesetzt. Das Cyklohexanon (etwa 100 g) wurde mit starker Natronlauge geschüttelt und die Lauge dann angesäuert. Es schied sich ein braunes Öl ab, das ausgeäthert wurde und nach dem Verdampfen des Äthers bald kristallin erstarrte. Der Kristallbrei roch stark nach Fettsäuren uud wurde darum mit Wasserdampf behandelt. Das flüchtige, durch Ausäthern gewonnene Öl (2 g) siedete bei 205°.

Analyse:

0,1560 g Subst.: 0,3534 g CO_2 0,1487 g H_2O

$C_6H_{12}O_2$ Ber. C 62,01 H 10,42

Gef. C 61,78 H 10,67.

Analyse des Silbersalzes:

0,1095 g Subst.: 0,0529 g Ag

$C_6H_{11}O_2Ag$ Ber. Ag 48,38 Gef. Ag 48,31.

Siedepunkt und Analysen zeigen, daß Capronsäure vorlag, die aus Cyklohexanon durch einfache Hydrolyse entstehen kann.

Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Anteile schieden sich beim Abkühlen des wäßrigen Kolbenrückstandes fest ab. Die Kristallmasse wurde mehrfach unter Zusatz von Tierkohle aus heißem Wasser umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt 149° erreicht war.

Analyse:

0,1832 g Subst.: 0,3331 g CO_2 0,1215 g H_2O

$C_6H_{10}O_4$ Ber. C 49,29 H 6,90

Gef. „ 49,59 „ 7,42.

Analyse des Silbersalzes:

0,0706 g Subst.: 0,0423 g Ag

$C_6H_8O_4Ag_2$ Ber. Ag 59,97 Gef. Ag 59,91.

Die Analysenzahlen und der Schmelzpunkt stimmen auf Adipinsäure.

Eine titrimetrische Bestimmung wurde freundlicherweise von Herrn Dr. E. Manegold nach der Leitfähigkeitsmethode aus-

geführt. Es wurden 0,2 g Substanz in 100 cm³ Wasser gelöst und portionsweise $\frac{n}{100}$ Natronlauge zugegeben. In der Leitfähigkeitskurve zeigten sich dann zwei deutliche Knickpunkte, entsprechend der zweibasischen Natur der Säure. Mit Methylorange als Indikator ließ sich die Säure nicht titrieren, da kein deutlicher Farbenumschlag eintrat.

b) Einfluß höherer Temperaturen auf die Autoxydation.

1. Versuch bei 100°.

50 g α-Pinen-Fraktion (Siedep. 155—157°; $d_{21} = 0{,}8595$; $\alpha_D = -32°30'$; $[\alpha]_D = -37{,}8°$; $n_D^{20} = 1{,}46622$) aus französischem Terpentinöl wurden in einem Rundkolben im Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Trockene Luft wurde mit der Wasserstrahlpumpe hindurchgesogen und der Luftstrom so reguliert, daß in der Minute etwa 180 Gasblasen die Flasche passierten.

Nach 6 Stunden war das Terpentinöl im Kolben schwach gelb geworden. Eine Probe gab mit leichtsiedendem Petroläther einen geringen Niederschlag eines fast farblosen Harzes, das in Jodkaliumlösung zumal beim Erwärmen und Ansäuern geringe Jodabscheidung gab (Violettfärbung beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff).

Mit der Zeitdauer des Erhitzens im Luftstrom änderte sich das Öl folgendermaßen:

Nach 6 Stdn.: $d_{23} = 0{,}891$; $\alpha_D = -38°18'$; $[\alpha]_D = -43{,}0°$
„ 13 „ : $d_{21} = 0{,}919$; $\alpha_D = -41°36'$; $[\alpha]_D = -45{,}2°$
„ 23 „ : $d_{20} = 0{,}952$; $\alpha_D = -40°38'$; $[\alpha]_D = -42{,}7°$
„ 27 „ : $d_{21} = 0{,}965$; $\alpha_D = -39°0'$; $[\alpha]_D = -40{,}4°$.

2. Versuch bei 160°.

50 g α-Pinenfraktion mit denselben Daten wie bei Versuch 1 wurden in der gleichen Weise mit Luft behandelt, nur daß der Kolben im Sandbade erhitzt wurde, so daß das Pinen eben siedete (Thermometer in der Flüssigkeit). Bereits in $2^1/_2$ Stunden war das Öl hellbraun. Eine Probe gab mit leichtsiedendem Petroläther einen Niederschlag von gelbem Harz. Dieses machte aber im Gegensatz zum vorigen Versuch aus Jodkaliumlösung auch beim Erwärmen und Ansäuern kein Jod frei. Es wurde die Veränderung des Öles mit fortschreitender Zeit festgestellt:

Nach $2^1/_2$ Stdn.: $d_{23} = 0{,}869$; $\alpha_D = -32°49'$; $[\alpha]_D = -37{,}8$
„ 8 „ : $d_{21} = 0{,}896$; $\alpha_D = -33°47'$; $[\alpha]_D = -37{,}7$
„ 16 „ : $d_{20} = 0{,}900$; α_D } wegen der Braunfärbung
„ 20 „ : $d_{21} = 0{,}909$; α_D } nicht mehr bestimmbar.

Ein erheblicher Teil des Terpentinöls hatte sich verflüchtigt. Am Boden des Kolbens waren zum Schluß in dem Öl Wasser und etwas zähes Harz abgeschieden.

II. Darstellung und Verhalten der folgenden Stoffe bei der Autoxydation und katalytischen Oxydation und Untersuchungen über ihre Reaktionsprodukte.

1. Methylcyklohexene.

a) Δ_1-Methylcyklohexen.

50 g Cyklohexanon wurden nach Grignard mit Methylbromid[1]) und Magnesium umgesetzt und der tertiäre Alkohol (Siedep. 156—158°; F. P. + 24°; d_{16} [unterkühlt] = 0,937) in einer Ausbeute von 78% erhalten. Das Methylcyklohexanol wurde zwecks Abspaltung von Wasser mit der dreifachen Menge getrockneter Oxalsäure im hochangesetzten Destillierkolben auf dem Sandbade nicht über 115° erhitzt. Der mit Wasser abdestillierende Kohlenwasserstoff wurde mit Natronlauge gewaschen und nach dem Trocknen über metallischem Natrium im Kohlensäurestrom destilliert. Ausbeute 70%.

Siedep. 109—110°; $d_{20} = 0{,}810$; $n_D^{20} = 1{,}44949$;
M. R. C_7H_{12} Ber. 31,86 Gef. 31,85.

Für ein Methylcyklohexen, das durch Abspaltung von Wasser mit Kaliumbisulfat aus Hexahydro-o-Kresol gewonnen wurde, fand ich folgende Werte:

Siedep. 107—110°; $d_{28} = 0{,}807$; $n_D^{23} = 1{,}44937$.

Katalytische Oxydation.

96 g Δ_1-Methylcyklohexen aus Hexahydro-o-Kresol wurden mit 2 cm³ einer kolloidalen Lösung von Osmium in Aceton[2]) versetzt und mit Sauerstoff, der einer Bombe entnommen wurde, geschüttelt. Der Katalysator wurde zunächst ausgeflockt. In dem Maße, wie er sich mit brauner Farbe wieder löste, setzte eine starke Sauerstoffaufnahme ein, so daß bereits nach 3 Stunden 2 l absorbiert waren. Bald wurde die Reaktion jedoch langsamer und kam nach 160stündigem Schütteln, trotz erneuter Kata-

[1]) Zur Darstellung von Methylbromid vgl. Bygdén, J. pr. [2] 83, 421 [1911].

[2]) Darstellung s. Dissertation P. Schumm, Göttingen 1922, S. 57.

lysatorzugabe, völlig zum Stillstand, mit einem Verbrauch von 14,3 l Sauerstoff.

Berechnet für Anlagerung von 1 O_2 an 1 C_7H_{12} = 22,4 l (0°, 760 mm).

Das Oxydationsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert:

1. Siedep.$_{20}$ bis 35°,
2. „ 35—100°.

Fraktion 1 bestand zum größten Teil aus unverändertem Kohlenwasserstoff, während Fraktion 2 ein dickflüssiges, gelbliches Öl war.

α) Mit Bisulfit reagierende Anteile.

Fraktion 2 schüttelte ich mit einem Überschuß von Natriumbisulfitlauge[1]) mehrere Stunden lang, trennte danach das indifferente Öl ab, ätherte die Bisulfitlauge mehrmals aus, übersättigte sie dann mit Soda und blies Wasserdampf hindurch. Das Destillat war vollkommen wasserlöslich und wurde ausgesalzen und ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieben etwa 5 g eines gelben sehr intensiv riechenden Öles. Nach Destillation im Vakuum ergab es bei der Analyse folgende Werte:

0,1735 g Subst.: 0,4839 g CO_2 0,1459 g H_2O

$C_7H_{10}O$. Ber. C 76,31 H 9,16

Gef. „ 76,07 „ 9,41.

Da das Keton keinen scharfen Siedepunkt zeigte, wurde es unter gewöhnlichem Druck (743 mm) sorgfältig fraktioniert destilliert:

1. Geringer Vorlauf bis 178°,
2. 178—183°; $d_{20} = 0{,}963$; $n_D^{20} = 1{,}47546$,
3. 183—188°,
4. 188—193°,
5. 193—201°; $d_{20} = 0{,}983$; $n_D^{20} = 1{,}48971$,
6. 201—206°.

Mol. Refr.: Ber. $C_7H_{10}O$ ⋯ ⌐ = 31,87

Gef. Fraktion 2 = 32.21

„ „ 5 = 32,36.

Semikarbazon.

Sämtliche Fraktionen reagierten sehr rasch mit essigsaurem Semikarbazid. Das Semikarbazon der Fraktion 2 zeigte den

[1]) Neutrales Sulfit reagierte nicht.

Schmelzpunkt 210—212°, während dasjenige von 5 bei 195—200° schmolz.

Analyse des Semikarbazons F. P. 210—212°.

0,1449 g Subst.: 0,3038 g CO_2 0,1005 g H_2O

$C_7H_{10}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ Ber. C 57,44 H 7,84

Gef. „ 57,18 „ 7,74.

Oxim.

Zu einer Lösung von 0,3 g Natrium in 3 g Methylalkohol wurden 0,3 g von Fraktion 5 und 0,25 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser gegeben. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Kristallbrei abgesaugt und durch Waschen mit Wasser von beigemengtem Kochsalz befreit. Nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmolz das Oxim bei 78°.

Mikroanalyse, ausgeführt in München.

20,170 mg Subst.: 49,479 mg CO_2 16,440 mg H_2O

$C_7H_{10}NOH$ Ber. C 67,15 H 8,86

Gef. „ 66,90 „ 9,12.

Hydrierung von Fraktion 2 und 3.

2 g Keton nahmen, in wenig Methylalkohol gelöst, in Gegenwart von Palladiumtierkohle in 2 Stunden 450 cm^3 Wasserstoff auf (Theor. Menge für 1 Doppelbindung 406 cm^3; 0°, 760 mm). Das Hydrierungsprodukt war ein farbloses, gegen Permanganat beständiges Öl von ausgesprochenem Methylcyklohexanongeruch und wies folgende Konstanten auf:

Siedep.$_{760}$ 165—170°; $d_{20} = 0{,}920$; $n_D^{20} = 1{,}4472$.

Das hydrierte Keton reagierte leicht mit Semikarbazid unter Bildung eines in Methylalkohol schwer löslichen, schön kristallisierenden Semikarbazones vom Schmelzpunkte 188—190°.

Oxydation von Fraktion 6 mit Permanganat.

1,0 g Keton (Siedep. 201—206°) wurde in wenig Wasser gelöst und hierzu eine Auflösung von 4 g Kaliumpermanganat und 0,2 g Ätzkali in 100 cm^3 Wasser unter Eiskühlung tropfenweise gegeben. Nach einem Tage war die Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Braunstein völlig entfärbt; es wurde Wasserdampf hindurchgeblasen, der Kolbenrückstand vom Braunstein abfiltriert und die Lösung nach dem Einengen auf 100 cm^3 mit 10 cm^3 Schwefelsäure 1 : 3 versetzt. Die schwefelsaure Lösung wurde 5 mal ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Äthers ein Öl erhalten, das sofort mit essigsaurem Semikarbazid reagierte. Nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Methylalkohol erhielt

ich schmale Blättchen, die langsam erhitzt bei 165° schmolzen. Ausbeute 0,45 g. Sie enthielten der Analyse nach in Übereinstimmung mit den Literaturangaben vom Semikarbazon der γ-Acetyl-Buttersäure eine äquivalente Menge Kristallwasser.

Analyse des bei 100° getrockneten Semikarbazones.

0,2247 g Subst.: 0,3688 g CO_2 0,1438 g H_2O

$C_7H_{13}O_3N_3$ Ber. C 44,74 H 7,00

Gef. „ 44,76 „ 7,13.

Stickstoffbestimmung des kristallwasserhaltigen Semikarbazons, ausgeführt von Herrn cand. chem. O. Pfund:

2,549 mg Subst.: 0,459 cm^3 N (19°, 740 mm)

$C_7H_{13}O_3N_3 + H_2O$ Ber. N 20,49 Gef. N 20,50.

β) Phenole.

Nach der Behandlung mit Bisulfit wurden die Oxydationsprodukte zweimal mit 2 n Natronlauge durchgeschüttelt. Beim Ansäuern der Lauge schied sich ein Öl ab (1 g), das typisch nach Phenolen roch. Siedep. 190—200°.

γ) Alkoholische Oxydationsprodukte.

Die gegen Bisulfit und Natronlauge indifferenten Anteile wurden im Vakuum fraktioniert destilliert, da unter gewöhnlichem Druck Wasserabspaltung eintrat.

1. Vorlauf bis Siedep.$_{20}$ 76°,
2. Siedep.$_{20}$ 76—78°; $d_{20} = 0{,}942$; $n_D^{20} = 1{,}47483$; M.R. = 33,50.
3. „ 78—80°; $d_{20} = 0{,}948$; $n_D^{20} = 1{,}47735$; „ = 33,43.
4. Siedep.$_{19}$ 80—84°; $d_{20} = 0{,}953$; $n_D^{20} = 1{,}47930$; „ = 33,37.
5. „ 84—90°; $d_{20} = 0{,}961$; $n_D^{20} = 1{,}48168$; „ = 33,24.

Die Mol. Refr. berechnet sich für $C_7H_{12}O$·⌐ zu 33,39. Die Ausbeuten betrugen bei Fraktion 2 und 3 etwa 10 g. Fraktion 4 und 5 waren zusammen ungefähr 5 g.

Analyse von Fraktion 3.

0,1531 g Subst.: 0,4205 g CO_2 0,1420 g H_2O

$C_7H_{12}O$ Ber. C 74,93 H 10,79

Gef. „ 74,91 „ 10,38.

Phenylurethan von Fraktion 3.

1 g Alkohol (Siedep.$_{20}$ 78—80°) wurde mit 1,1 g Phenylisocyanat gelinde erwärmt. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt in Benzol aufgenommen und vom Diphenylharnstoff abfiltriert. Nach dem Verjagen des Benzols schied sich

bald ein festes kristallisiertes Phenylurethan ab, dessen Schmelzpunkt zu 82—84° gefunden wurde.

0,1345 g Subst.: 0,3573 g CO_2 0,0904 g H_2O
3,945 mg Subst.: 0,209 cm^3 N (15,5°, 741 mm)
$C_7H_{11}O{\cdot}OC{\cdot}NH{\cdot}C_6H_5$ Ber. C 72,70 H 7,42 N 6,06
Gef. „ 72,45 „ 7,52 „ 6,09.

Aus den anderen Fraktionen konnten keine festen Phenylurethane gewonnen werden.

Hydrierung von Fraktion 3.

5 g frisch destilliertes farbloses Öl (Siedep.$_{20}$ 78—80°) nahmen in Methylalkohol beim Hydrieren mit Palladiumtierkohle als Katalysator im Verlaufe mehrerer Stunden 1130 cm^3 Wasserstoff auf (Ber. für 1 Doppelbindung 1000 cm^3; 0°, 760 mm). Ich erhielt ein farbloses, gegen Permanganat beständiges Öl vom Geruch der Methylcyklohexanole.

Siedep. 168—170°; $d_{20} = 0{,}931$; $n_D^{20} = 1{,}4587$.

Phenylurethan.

Beim Erwärmen von 1 g hydriertem Alkohol mit 1,1 g Phenylisocyanat entstand sofort ein festes Phenylurethan. Aus Benzol schied es sich in kleinen harten Kristallen vom Schmelzpunkte 95—97° ab.

0,1476 g Subst.: 0,3901 g CO_2 0,1100 g H_2O
$C_{14}H_{19}O_2N$ Ber. C 72,06 H 8,21
Gef. „ 72,08 „ 8,34.

Chromsäure-Oxydation des hydrierten Alkohols.

2 g Subst. wurden in 20 g Eisessig gelöst und hierzu langsam unter Kühlung eine Auflösung von 0,6 g Chromtrioxyd in wenig wäßrigem Eisessig gegeben. Nach 2 Stunden wurde durch das olivgrüne Oxydationsprodukt Wasserdampf geblasen. Das flüchtige Öl entzog ich dem durch Soda neutralisierten Destillate mit Äther. Es reagierte sofort mit essigsaurem Semikarbazid unter Abscheidung eines in Methylalkohol schwer löslichen, schön kristallisierenden Semikarbazons vom Schmelzpunkte 190°.

0,1568 g Subst.: 0,3255 g CO_2 0,1291 g H_2O
$C_8H_{15}ON_3$ Ber. C 56,76 H 8,94
Gef. „ 56,61 „ 9,20.

Hydrierung von Fraktion 4 und 5.

5 g Öl (Siedep.$_{19}$ 80—90°) nahmen, in wenig Methylalkohol gelöst, leicht die einer Doppelbindung entsprechende Menge

Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumtierkohle auf. Nach mehrmaligem Destillieren zeigte der hydrierte Alkohol:

Siedep. 173—175°; $d_{20} = 0{,}920$; $n_D^{20} = 1{,}4572$.

Phenylurethan.

Das Phenylurethan, welches auf die schon mehrfach angegebene Weise dargestellt wurde, schied sich in schönen harten Kristallen ab. F. P. 90—91°.

0,1298 g Subst.: 0,3419 g CO_2 0,0981 g H_2O

$C_{14}H_{19}O_2N$ Ber. C 72,06 H 8,21
Gef. „ 71,84 „ 8,46.

δ) Kolbenrückstand.

Das bei der Vakuumdestillation des rohen katalytisch oxydierten Δ_1-Methylcyklohexens im Kolben zurückgebliebene braune, dickflüssige, saure Öl schied auch nach wochenlangem Stehen keine Kristalle ab. Zur Entfernung von noch flüchtigen Anteilen wurde Wasserdampf hindurchgeblasen, dann der heiße Kolbenrückstand von harzigen Beimengungen abfiltriert und das wäßrige, saure Filtrat eingedampft. Es hinterblieb ein braunes Öl, das nicht mit Semikarbazid reagierte und bei der Vakuumdestillation mit Essigsäureanhydrid kein festes Säureanhydrid lieferte.

b) Δ_3-Methylcyklohexen.

Der Firma J. D. Riedel A.-G in Berlin-Britz, insbesondere Herrn Direktor Dr. Friedr. Boedecker, danke ich für freundliche Überlassung einer reichlichen Menge p-Methylcyklohexanol für die folgenden Versuche.

1. Versuch.

Aus 100 g p-Methylcyklohexanol (Siedep. 173—174°; $d_{15} = 0{,}920$; $n_D^{15} = 1{,}46201$; Phenylurethan F. P. 125°) wurde durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat, wobei ich die Temperatur nicht über 85° kommen ließ, Wasser abgespalten. Ausbeute 90%.

Siedep.$_{755}$ 102—104,5°; $d_{15} = 0{,}8040$; $n_D^{15} = 1{,}44420$.

75 g Kohlenwasserstoff wurden mit Sauerstoff und Osmium geschüttelt. Nach 8 Stunden waren 3 l aufgenommen, und nach weiteren 120 Stunden kam die Reaktion bei einem Sauerstoffverbrauch von 8 l zum Stillstand. Ber. für Anlagerung von 1 O_2 an 1 $C_7H_{12} = 16{,}25$ l (0°, 760 mm).

Das Oxydationsprodukt wurde durch Vakuumdestillation in 2 Fraktionen zerlegt.

1. Siedep.$_{22}$ bis 35° (40 g),
2 „ „ $_{20}$ 35—120° (25 g).

α) Mit Bisulfit reagierende Anteile.

Beim Zugeben von Natriumbisulfitlauge zu Fraktion 2 entstand sofort ein Kristallbrei. Die durch Absaugen, Waschen mit Äther und Alkohol gereinigte, weiße Bisulfitverbindung wurde mit Soda zerlegt. Dem Wasserdampfdestillat entzog ich mit Äther ein gelbliches Öl (3 g) von sehr intensivem Geruch, der etwas an Bittermandelöl erinnerte.

Siedep.$_{16}$ 80—90° (Hauptmenge); $d_{15} = 0{,}9620$; $n_D^{15} = 1{,}47683$.
M. R. $C_7H_{10}O$··|=. Ber. 31,87 Gef. 32,32.

0,1536 g Subst.: 0,4291 g CO_2 0,1283 g H_2O
$C_7H_{10}O$ Ber. C 76,31 H 9,16
Gef. „ 76,21 „ 9,35.

Auffallenderweise gab das mit Bisulfit reagierende Produkt ein festes Semikarbazon. Nach einigen Tagen schieden sich in dem in einem gut verschlossenen Erlenmeyer aufbewahrten Öle Kristalle ab. F. P. nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol 125°. Ausbeute 0,1 g.

20,240 mg Subst.: 50,005 mg CO_2 18,705 mg H_2O
$C_7H_{10}O + CH_3OH$ Ber. C 67,55 H 9,93
Gef. „ 67,39 „ 10,34.

Molekulargewichtsbestimmung:
F. P. Kampher = 176,8°
„ „ d. Mischung = 159,8°
Depression 17,0°

Mol. Gewicht $(C_7H_{10}O + CH_3OH)_2$ Ber. 284,3 Gef. 277,0.

β) Phenole.

Wie beim Δ_1-Methylcyklohexen, so konnten auch hier dem Oxydationsprodukte durch Natronlauge etwa 1 g Phenole entzogen werden. Siedep. 190—200°.

γ) Alkoholische Oxydationsprodukte.

Die mit Bisulfit und Natronlauge nicht in Reaktion getretenen Anteile wurden destilliert:

Siedep.$_{20}$ 82—88° (Hauptmenge etwa 10 g)
Siedep.$_{754}$ 173—186° unzersetzt; $d_{15} = 0{,}960$; $n_D^{15} = 1{,}47780$.
M. R. $C_7H_{12}O$·|=. Ber. 33,39 Gef. 33,04.

0,1738 g Subst.: 0,4753 g CO_2 0,1622 g H_2O
$C_7H_{12}O$ Ber. C 74,93 H 10,79
Gef. „ 74,58 „ 10,44.

Phenylurethan.

1 g Alkohol wurde mit 1,1 g Phenylisocyanat gelinde erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde nach kurzer Zeit fest. Aus Benzol schied es sich jedoch nicht kristallin ab. F. P. ungefähr 50°.

Hydrierung.

5 g des ungesättigten Alkohols nahmen in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumtierkohle schnell 1100 cm³ Wasserstoff auf. (Ber. 1000 cm³ für 0°, 760 mm.) Der hydrierte Alkohol hatte folgende Konstanten:

Siedep. 170—173°; $d_{20} = 0{,}915$; $n_D^{20} = 1{,}4570$.

0,5 g Alkohol wurden mit 0,6 g Phenylisocyanat gelinde erwärmt. Nach kurzer Zeit schied sich ein festes Phenylurethan ab, das aus Methylalkohol in langen Nadeln kristallisierte. F. P. 125°.

2 g hydrierter Alkohol wurden mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert. Das mit Wasserdampf flüchtige Öl reagierte rasch mit Semikarbazid. F. P. des aus Methylalkohol umkristallisierten Semikarbazons 185°.

0,1347 g Subst.: 0,2813 g CO_2 0,1079 g H_2O
$C_8H_{15}ON_3$ Ber. C 56,76 H 8,94
Gef. „ 56,95 „ 8,96.

δ) Das bei der Vakuumdestillation des rohen Oxydationsproduktes im Kolben gebliebene braune, harzartige Produkt setzte auch nach längerem Stehen und Verreiben mit Chloroform keine Kristalle ab. Es wurde deshalb nicht weiter untersucht.

2. Versuch.

Katalytische Wasserabspaltung mit Schwefelsäure.

200 g p-Methylcyklohexanol wurden mit 6 cm³ Schwefelsäure (1 : 3) in einem hochangesetzten Destillierkolben auf dem Sandbade vorsichtig erhitzt, so daß die Temperatur des mit dem Wasser abdestillierenden Kohlenwasserstoffes nicht über 90° kam. Von dem einmal für sich und einmal über Natrium destillierten Kohlenwasserstoffe wurden folgende Konstanten bestimmt:

Siedep. 102,5—103,5°; $d_{15} = 0{,}8040$; $n_D^{15} = 1{,}44406$.

Die Ausbeute an dieser Fraktion betrug 110 g. — Nur ein geringer Teil siedete einige Grad höher. Es gab jedoch kein

estes Nitrosat, woraus man schließen kann, daß Δ_1-Methylcyklo-exen nicht vorlag[1]).

Bei der katalytischen Oxydation wurde, wenn die Absorptionsgeschwindigkeit zu sehr nachließ, vom unveränderten Kohlenwasserstoffe abdestilliert und dieser erneut mit frischem Katalysator geschüttelt. So war nach 120stündigem Schütteln eine Aufnahme von 12 l Sauerstoff erreicht. Ber. für Anlagerung von O_2 an 1 C_7H_{12} = 27,66 l (0°, 760 mm).

Das Oxydationsprodukt wurde im Vakuum fraktioniert destilliert:

1.	Siedep.$_{45}$	bis 30°	(40 g)
2.	„ $_{40}$	30—50°	(20 g)
3.	„ $_{40-22}$	50—80°	(20 g)
4.	„ $_{20}$	80—130°	(10 g)
5.	Kolbenrückstand		(10 g).

Fraktion 3 und 4 gaben, mit Bisulfitlauge versetzt, sofort eine feste kristallisierende Verbindung (6 g). Die sorgfältig durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther gereinigte weiße Masse wurde mit konzentrierter Sodalösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Durch Ausäthern wurde ein Öl gewonnen, das jedoch auch bei sofortiger Zugabe von Semikarbazidmischung kein festes Semikarbazon ausschied. Es siedete unter gewöhnlichem Druck von 186—206°.

Die ersten Tropfen des übergehenden Destillates reagierten ebenfalls nicht mit Semikarbazid. Nach 3 Tagen hatte das Öl Kristalle abgesetzt, die durch Abpressen auf einem Tonteller von anhaftendem Öle befreit wurden. Der Schmelzpunkt des nicht umkristallisierten Stoffes lag bei 122—125°.

20,110 mg Subst.: 47,895 mg CO_2 17,060 mg H_2O

$C_7H_{10}O + H_2O$ Ber. C 65,57 H 9,44

Gef. „ 64,56 „ 9,49.

Die nicht mit Bisulfit in Reaktion getretenen Anteile wurden nach dem Ausschütteln der Phenole mit Natronlauge unter gewöhnlichem Druck fraktioniert destilliert.

1.	Siedep. 170—175°;	$d_{16} = 0{,}943$;	$n_D^{16} = 1{,}46850$	(4 g)
2.	„ 175—180°;	$d_{16} = 0{,}955$;	$n_D^{16} = 1{,}47877$	(10 g)
3.	„ 180—185°;	$d_{16} = 0{,}960$;	$n_D^{16} = 1{,}47974$	(4 g)
4.	„ 185—190°;	$d_{16} = 0{,}963$;	$n_D^{16} = 1{,}48071$	(2 g).

[1]) Nach O. Wallach, A. **329**, 370 [1903] bildet nur Δ_1-Methylcyklohexen ein festes Nitrosat.

Phenylurethan Fraktion 2.

1 g Alkohol wurde mit 1,1 g Phenylisocyanat gelinde erwärmt. Nach einem Tage wurde das feste Reaktionsprodukt in Benzol gelöst, vom Diphenylharnstoff abfiltriert und überschüssiges Benzol verdampft. Das feste Phenylurethan kristallisierte aus Methylalkohol in feinen weißen Nadeln. F. P. 75°.

Das bei der ersten Vakuumdestillation im Kolben zurückgebliebene, durch kolloidales Osmium dunkelbraun gefärbte Öl gab beim weiteren Erhitzen im Vakuum nur noch wenig eines dicken gelben Öls vom Siedep.$_{16}$ 140—150° ab, das nicht mit Semikarbazid reagierte.

Der Kolbenrückstand wurde in wenig Äther gelöst und im Scheidetrichter mit 2 n-Natronlauge vorsichtig durchgeschüttelt. Nach längerem Stehen wurde von der ätherischen Lösung abgetrennt, die Lauge mehrmals mit Äther durchgeschüttelt, angesäuert und wieder ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers aus der letzten Lösung blieb ein gelbliches Öl zurück, das bald kristallin wurde. Der Schmelzpunkt der durch Benzol gereinigten Säure lag bei 93—94° (0,2 g Ausbeute).

c) Methencyklohexan.

50 g reines Cyklohexanol, 80 g Bromessigsäure-Äthylester, 250 g trockenes Benzol und 30 g Zinkspäne wurden durch Erwärmen zum Cyklohexanolessigsäureäthylester kondensiert. Durch Abspaltung von Wasser mit Kaliumbisulfat und Verseifung mit alkoholischem Kali erhielt ich 20 g Cyklohexenessigsäure vom Siedep.$_{20}$ 150—152° und F. P. 37—38°. Aus der Säure ließ sich leicht durch Erhitzen Kohlendioxyd abspalten. Folgende Konstanten wurden von dem mehrfach über Natrium destillierten Kohlenwasserstoff bestimmt:

Siedep. 103—104°; $d_{20} = 0{,}8020$; $n_D^{20} = 1{,}44909$.

M. R. C_7H_{12} ⌐. Ber. 31,86 Gef. 32,14.

Die Exaltation wird durch die semicyklische Doppelbindung hervorgerufen. Ein Präparat, das mir freundlicherweise Herr Geheimrat Wallach zur Verfügung stellte, hatte dieselben Daten.

10 g Kohlenwasserstoff wurden mit wenig Osmiumkatalysator versetzt und mit Sauerstoff geschüttelt. Obwohl das Osmium mit brauner Farbe in Lösung ging, war doch auch nach 2 Tagen keine Spur Sauerstoff verbraucht. Das Methencyklohexan wurde quantitativ mit folgenden Konstanten zurückgewonnen:

Siedep. 103—104°; $d_{19} = 0{,}8020$; $n_D^{19} = 1{,}4497$.

2. Δ_3-p-Menthen.

Das zur Untersuchung verwandte Menthen, ein älteres Präparat, stammte von der Firma Schimmel & Co. Ich reinigte es durch Destillation. Es zeigte dann:

Siedep. 169—170°; $d_{15} = 0{,}817$; $\alpha_D = +5°20'$; $[\alpha]_D = +6{,}52°$.

70 g Kohlenwasserstoff wurden katalytisch oxydiert. Die Sauerstoffaufnahme erfolgte gleichmäßig langsam. Nach 160stündigem Schütteln bei mehrmaligem Katalysatorzusatz wurde der Versuch, da über 10 l Gas absorbiert waren, abgebrochen, obwohl noch weiter Sauerstoffaufnahme erfolgte. Ber. für Anlagerung von 1 O_2 an $C_{10}H_{18}$: 9,725 l (0°, 760 mm).

Das Oxydationsprodukt war ein dunkelbraunes Öl von schwachem Menthengeruch. Durch Wasserdampf konnten 40 g flüchtige Anteile abgeblasen werden, während der Rest als dunkles Harz im Kolben zurückblieb.

α) Das Destillat wurde zweimal mehrere Stunden lang mit neutralem Sulfit geschüttelt, dann durch die mit Soda übersättigte Sulfitlösung Wasserdampf geblasen. Ich erhielt so 1,3 g eines gelblichen, carvonartig riechenden Öles.

Siedep. 210—233° (Hauptmenge 225—233°); $d_{20} = 0{,}920$;
$\alpha_D = +10°5'$; $[\alpha]_D = +11{,}77°$; $n_D^{20} = 1{,}46903$.
M. R. $C_{10}H_{16}O$··⌐. Ber. 45,72 Gef. 46,06.

0,1780 g Subst.: 0,5118 g CO_2 0,1691 g H_2O
$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78,88 H 10,60
Gef. „ 78,42 „ 10,63.

Eine kleine Menge des Öles wurde mit Semikarbazidmischung unter Zugabe von etwas Methylalkohol versetzt. Es bildete sich auch nach längerem Stehen kein festes Semikarbazon.

Hydrierung.

1 g frisch destilliertes Öl nahm in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumtierkohle leicht die für 1 Doppelbindung berechnete Menge Wasserstoff auf. Ich erhielt ein farbloses, gegen Permanganat beständiges, nach Tetrahydrocarvon riechendes Öl, das aber auch kein festes Semikarbazon gab.

β) Die gegen Sulfit indifferenten Anteile wurden im Vakuum mehrfach fraktioniert destilliert:

1. Siedep.$_{16}$ 60—70°; $d_{22} = 0{,}818$; $\alpha_D = -1°30'$;
$[\alpha]_D = -1{,}33°$; $n_D^{22} = 1{,}45109$ (20 g),
2. Siedep.$_{16}$ 70—100°; $d_{22} = 0{,}8650$; $\alpha_D = -0°10'$;
$[\alpha]_D = -1{,}93°$; $n_D^{22} = 1{,}45909$ (5 g),

3. Siedep.$_{16}$ 100—125°; $d_{22} = 0{,}9210$; $\alpha_D = +2°20'$;
$[\alpha]_D = +2{,}53°$; $n_D^{22} = 1{,}47047$ (12 g).
M. R. $C_{10}H_{18}O$·⌐. Ber. 47,24 Gef. 46,63.

Analyse von Fraktion 3.

0,1453 g Subst.: 0,4203 g CO_2 0,1510 g H_2O
$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,85 H 11,77
Gef. „ 78,89 „ 11,56.

Hydrierung von Fraktion 3.

5 g nahmen in methylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Palladiumtierkohle 0,750 l Wasserstoff auf (Ber. für 1 Doppelbindung 0,722 l bei 0° und 760 mm). Das farblose durch Wasserdampfdestillation gereinigte Hydrierungsprodukt hatte folgende Konstanten:

Siedep. 210—225°; $d_{20} = 0{,}905$; $\alpha_D = -2°10'$;
$[\alpha]_D = -2{,}40°$; $n_D^{20} = 1{,}46001$.
M. R. $C_{10}H_{20}O$ Ber. 47,71 Gef. 47,26.

Oxydation.

2 g des hydrierten Öles wurden in Eisessiglösung mit 1,5 g Chromtrioxyd (in wäßrigem Eisessig gelöst) langsam unter Kühlung und dauerndem Umschwenken versetzt. Nach längerem Stehen des Oxydationsproduktes mit Semikarbazidmischung schied sich sehr wenig festes Semikarbazon aus, das aus Metylalkohol schön kristallisierte und den F. P. 180—185° aufwies.

3. Terpene $C_{10}H_{16}$.

a) Sylvestren.

α) Untersuchung eines Holzterpentinöles aus Kiefernstucken des Sollings zwecks Gewinnung von Sylvestren.

Von der Holzverkohlungsindustrie „Solling", Siebrecht & Co., die vorübergehend (1919—1922) in Uslar bestand, wurde mir freundlicherweise eine größere Menge frisch durch Wasserdampfdestillation aus harzigen Wurzelstöcken der Kiefer gewonnenes Holzterpentinöl [1]) zur Verfügung gestellt.

Ich destillierte es zunächst nochmal mit Wasserdampf, dann

[1]) Lit. über Holzterpentinöl vgl. E. Gildemeister und Fr. Hoffmann: „Die ätherischen Öle", 2. Aufl. 2. Bd. S. 107.

fraktionierte ich es dreimal für sich, schließlich zweimal über metallischem Natrium:

1. Vorlauf bis 158°.
2. Siedep. 158—162°; $d_{20} = 0{,}8605$; $\alpha_D = +17°35'$; $[\alpha]_D = +20{,}4°$; $n_D^{20} = 1{,}46949$ (3%).
3. Siedep. 162—164°; $d_{20} = 0{,}8610$; $\alpha_D = +15°20'$; $[\alpha]_D = +17{,}8°$; $n_D^{20} = 1{,}46988$ (30%).
4. Siedep. 164—167°; $d_{20} = 0{,}8610$; $\alpha_D = +13°5'$; $[\alpha]_D = +16{,}1°$; $n_D^{20} = 1{,}4716$ (20%).
5. Siedep. 167—170°; $d_{20} = 0{,}8620$; $\alpha_D = +10°17'$; $[\alpha]_D = +11{,}9°$; $n_D^{20} = 1{,}47243$ (10%).
6. Siedep. 170—175°; $d_{20} = 0{,}8630$; $\alpha_D = +6°45'$; $[\alpha]_D = +7{,}8°$; $n_D^{20} = 1{,}47508$ (4%).
7. Siedep. 175—180°; $d_{20} = 0{,}862$; $\alpha_D = +5°57'$; $[\alpha]_D = +6{,}9°$; $n_D^{20} = 1{,}47799$ (1%).

Ich fahndete in den Fraktionen 6 und 7 auf Sylvestren, suchte aber auch die anderen wichtigeren Bestandteile des Öles zu ermitteln, da über die Bestandteile eines deutschen Holzterpentinöles noch keine Angaben gemacht sind.

Bestandteile des Holzterpentinöles.

α-Pinen. — Darstellung des Monochlorhydrates. — Überführung von *α*-Pinen in Terpinen und Terpinennitrosit.

In 20 g der Fraktion 158—162° wurde unter guter Kühlung mehrere Stunden lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es bildete sich ein festes Chlorhydrat vom F.P. 125°. Höchstwahrscheinlich wurde durch die Anwesenheit anderer Terpene die Kristallisationsfähigkeit des Hydrochlorides stark beeinträchtigt, da die Ausbeute an festem Produkt nur 5 g betrug.

Zur Darstellung von Terpinen wurden 40 g der gleichen Fraktion mit alkoholischer Schwefelsäure 8 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde destilliert und die Fraktion 179—185° ($d_{20} = 0{,}868$; $n_D^{20} = 1{,}47546$) herausgefangen. Durch Einwirken von salpetriger Säure auf den in Eisessig gelösten Kohlenwasserstoff konnte festes Terpinennitrosit vom F. P. 155° erhalten werden. Aber auch hier machte sich störend die Anwesenheit anderer Terpene geltend, da das feste Nitrosit nur sehr spärlich herauskam. (Die Versuche wurden von Herrn cand. chem. W. Hoffmann ausgeführt.)

β-Pinen.

30 g der Fraktion 162—164° wurden nach einer Vorschrift von O. Wallach[1]) mit Kaliumpermanganat oxydiert und dabei 2 g nopinsaures Natrium erhalten. Hieraus wurde Nopinsäure vom F. P. 126° gewonnen. (Die Oxydation wurde von Herrn cand. chem. H. Leonhardi durchgeführt.)

Camphen[2]).

30 g von Fraktion 162—164° wurden mit 80 g Eisessig und 3,3 g 50proz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt. Nach 3 Stunden wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser verdünnt und vom öligen Azetat abgetrennt. Nach Verseifung des Esters mit alkoholischem Kali und Abdestillieren des überschüssigen Alkohols wurde der Rückstand mit viel Wasser versetzt. Da sich nichts Festes abschied, wurde das dicke Öl im Vakuum destilliert. Zunächst gingen flüssige Anteile von charakteristischem Terpineolgeruch über, dann erstarrte das Destillat im Kühlrohr. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther lag der Schmelzpunkt der Kristalle bei 208° (Isoborneol F. P. 212°). Wahrscheinlich enthielt mein Präparat noch geringe Mengen Borneol, die bei der Hydratisierung mit entstehen und den Schmelzpunkt beeinträchtigen (Ausbeute ca. 1 g).

Da nach E. Gildemeister[3]) weder aus α-Pinen noch aus β-Pinen nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum Isoborneol erhalten wird, so ist die Bildung dieses Stoffes auf Camphen zurückzuführen.

Um Dipenten und Sylvestren nachzuweisen, wurde in die ätherische Lösung von je 20 g der Fraktionen 6 und 7 trockenes Salzsäuregas bei —10° bis zur Sättigung eingeleitet. Das vom Äther befreite dunkelbraune Reaktionsprodukt erstarrte jedoch selbst nach längerem Stehen und tiefer Abkühlung nicht, so daß Dipenten und Sylvestren nicht als Bestandteile des deutschen Holzterpentinöls nachgewiesen werden konnten.

β) Reindarstellung von Sylvestren.

Zur Verfügung standen mir mehrere Hundert Gramm Sylvestrendichlorhydrat, die noch von den Untersuchungen Wallachs

---

[1]) A. **356**, 229 [1907].

[2]) Über den Nachweis von Camphen in ätherischen Ölen s. Bertram und Walbaum, J. pr. II **49**, 1 [1894], und O. Aschan, B. **40**, 4923 [1907].

[3]) E. Gildemeister und Fr. Hoffmann: „Die ätherischen Öle", 2. Aufl. 2. Bd. S. 76.

im hiesigen Institut herrührten. Das Sylvestrendichlorhydrat war seinerzeit im großen von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig hergestellt worden, und ich bin dieser Firma, insbesondere Herrn Prof. Dr. Gildemeister, zu großem Danke verpflichtet, daß sie mir in Leipzig noch einen Teil des so schwer zugänglichen Stoffes freundlichst übergab.

Das Göttinger sowohl wie das Leipziger Präparat hatte sich infolge des langen Aufbewahrens unter Abscheidung eines braunen Öles stark zersetzt. Da ich beim Umkristallisieren, wobei sich Petroläther am vorteilhaftesten erwies, viel Material verlor, destillierte ich das rohe Dichlorhydrat im Vakuum (Siedep. 150° 52 mm) und kam dabei sofort zu einem rein weißen Produkte, das ohne nochmaliges Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt 72° aufwies.

Da ich nur etwa 300 g reines Dichlorhydrat gewonnen hatte, versuchte ich nach den Angaben von O. Wallach[1]) aus schwedischem und polnischem Kienöl (von Pinus sylvestris) das Sylvestrendichlorhydrat abzuscheiden. Der Firma J. D. Riedel, A.-G. in Berlin-Britz (Tetralinwerke in Rodleben), namentlich den Herren Dr. Boedecker und Dr. Schrauth, verdanke ich die Übersendung von 8 kg polnischem Kienöl. Schwedisches Kienöl bekam ich von der Firma W. Becker, Stockholm durch die Vermittlung der Herren Prof. Dr. Beythin und Dr. H. Huß. Es ist mir eine angenehme Pflicht, den genannten Herren und den beiden Firmen meinen ergebenen Dank auszusprechen.

Das polnische Kienöl

($d_{20} = 0{,}863$; $\alpha_D = +16^0 20'$; $[\alpha]_D = +18{,}93^0$)

wurde sorgfältig über Natrium fraktioniert destilliert:

1. Siedep. 165—172° (ca. 2 kg); $d_{20} = 0{,}858$; $\alpha_D = +16^0 55'$.
2. „ 172—178°; $d_{20} = 0{,}859$; $\alpha_D = +14^0 20'$; $[\alpha]_D = +16{,}66^0$; $n_D^{20} = 1{,}47730$ (ca. 6 kg).
   M. R. $C_{10}H_{16}Cl_2$. Ber. 45,25 Gef. 44,85.
3. Siedep. 178—185° (nur 50 g).

Um aus Fraktion 2 ein festes Dichlorhydrat abzuscheiden, wurde mit der gleichen Gewichtsmenge absolutem Äther verdünnt und in der Winterkälte trockenes Salzsäuregas mehrere Tage lang bis zur Sättigung eingeleitet. Die ätherische Lösung färbte sich dabei dunkelbraun. Dann wurde der Äther abdestilliert und das zurückgebliebene Öl in flachen Schalen der Kristallisation überlassen. Bei starker Abkühlung schieden sich

[1]) A. **230**, 241 [1885].

bald reichliche Mengen von Kristallen ab, die aber bei geringer Erwärmung wieder in der öligen Mutterlauge zerflossen.

Eine wesentliche Verbesserung der Gewinnung des festen Dichlorhydrates wurde durch Vakuumdestillation erreicht. Etwa 50% des Öles siedeten bei 90—120° (28 mm), dann stieg das Thermometer rasch und der Rest ging konstant bei 139° (25 mm) über. Diese Fraktion war ein dickes fast farbloses Öl, das schon bei geringer Abkühlung erstarrte und dann auch bei Zimmertemperatur teilweise fest blieb. Das noch anhaftende Öl wurde durch Absaugen und Abpressen auf Tontellern entfernt.

Der Schmelzpunkt des festen Dichlorhydrates lag bei 25°. Trotz mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol und Äther konnte der Schmelzpunkt nicht über 45° gebracht werden. Da auch die optische Drehung nur äußerst schwach war (1 g in 10 cm³ Äther ergab ein α_D von 0°10′), mußte ich annehmen, daß hauptsächlich Dipentendichlorhydrat vorlag (F. P. 50°).

Das schwedische Kienöl[1]) konnte nicht mehr aufgearbeitet werden. Infolge Havarie des Transportschiffes und Vereisung der Lübecker Bucht kam es erst mit Eintritt der wärmeren Jahreszeit in meine Hände. Das Rohöl ($d_{20} = 0{,}8641$, $\alpha_D = +6°20'$, $[\alpha]_D = +7{,}3°$) wurde noch fraktioniert destilliert:

1. Siedep. 160—170° (20%), 2. Siedep. 170—180° (75%),
3. Siedep. 180—200° (2%).

Fraktion 2 wurde noch einmal für sich und zweimal über Natrium destilliert. Die bei 173—178° übergehenden Anteile (etwa 60% des gesamten Öles) zeigten folgende Eigenschaften:

$d_{20} = 0{,}8640$; $\alpha_D = +9°15'$; $[\alpha]_D = +11{,}3°$; $n_D^{20} = 1{,}48284$.

M. R. $C_{10}H_{16}\overline{|}_2$. Ber. 45,25 Gef. 44,99.

Umsetzung des Sylvestrendichlorhydrates.

Nach einer Vorschrift von O. Wallach[2]) wurde das Sylvestrendichlorhydrat mit der gleichen Gewichtsmenge geschmolzenem Natriumazetat und der doppelten Gewichtsmenge Eisessig $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Dann wurde durch das Produkt Wasserdampf geblasen und das übergegangene Öl mit konzentrierter Kalilauge erwärmt. Der Kohlenwasserstoff siedete nach nochmaliger Reinigung durch Wasserdampfdestillation zunächst bei 180—190°. Erst als ich mehrmals über metallischem Natrium destillierte, fiel der Siedepunkt auf 175—178°. Ausbeute

[1]) Es handelte sich um sog. „Kohlenofenterpentinöl", das durch trockene Destillation von Kiefernholz gewonnen wird.

[2]) A. **339**, 27 [1905].

65%. Folgende Konstanten bestimmte ich für das reine Sylvestren, die gut mit den in der Literatur[1]) angegebenen übereinstimmten:

$d_{16} = 0{,}854$; $\alpha_D = +54^0 40'$; $[\alpha]_D = +64{,}0^0$; $n_D^{20} = 1{,}47925$.

M. R. $C_{10}H_{16}\Gamma_2$. Ber. 45,25 Gef. 45,23.

γ) Ketonartige und alkoholische Autoxydationsprodukte.

1. Veränderung des Sylvestrens an der Luft.

50 g reines Sylvestren wurden vom Juni 1922 ab in einem lose mit Glaswolle verschlossenen Erlenmeyerkolben mehrere Monate lang bei Gegenwart der gleichen Gewichtsmenge Wasser der Einwirkung von Sonnenlicht und Luft ausgesetzt. Ende Oktober hatte die Dichte um 0,093 zugenommen, während die optische Drehung auf $\alpha_D = +25^0 30'$ zurückgegangen war. Das Autoxydationsprodukt reagierte gegen Lakmus sauer und wurde mit Soda neutralisiert. Durch die wäßrigen Anteile wurde nach dem Filtrieren, Ausäthern und Ansäuern so lange Wasserdampf geblasen, bis keine Säure mehr überging. Beim Titrieren des Destillates mit $\frac{n}{10}$ Sodalösung wurden 10 cm³ verbraucht. Die neutrale Flüssigkeit wurde eingedampft. Ein Teil der zurückgebliebenen bräunlichen Kristalle reduzierte Mercuri- zu Mercurochlorid. Ein anderer Teil gab beim Erhitzen mit Arsentrioxyd den widrigen Geruch des Kakodyloxydes. Also waren Ameisen- und Essigsäure vorhanden.

Scheidung der Oxydationsprodukte.

Das autoxydierte Sylvestren wurde zur Entfernung der harzigen Bestandteile mit Wasserdampf abgeblasen. Die höher siedenden Anteile hatten einen eigenartigen, dem Sylveterpineol ähnlichen Geruch. Das flüchtige Destillat (32 g) wurde vom Wasser abgetrennt, ausgeäthert und zweimal mit neutralem Sulfit mehrere Stunden lang geschüttelt. Beim Zerlegen der Sulfitverbindung wurde weniger als 1 g eines stark wasserlöslichen, entfernt carvonartig riechenden Öles erhalten, das leicht mit Semikarbazid reagierte unter Bildung eines in Methylalkohol sehr schwer löslichen Semikarbazones vom F. P. 200—203°.

Die gegen Sulfit indifferenten Anteile wurden im Vakuum mehrmals destilliert:

---

[1]) A. **230**, 244 [1885]; **239**, 27 [1887]; **245**, 198 [1888]; **252**, 149 [1889]; **399**, 157 [1913].

Fraktion 1. Siedep.$_{20}$ 75—100; $d_{20} = 0{,}878$; $n_D^{20} = 1{,}48410$ (25 g).
2. Siedep.$_{20}$ 100—125°; $d_{20} = 0{,}958$; $n_D^{20} = 1{,}49973$; $\alpha_D = +7°30'$;
$[\alpha]_D = +7{,}85°$.

M. R. $C_{10}H_{16}O \cdot \overline{|}_2$. Ber. 46,77 Gef. 46,69 (4 g).

Analyse Fraktion 2.

0,1741 g Subst.: 0,5032 g CO_2 0,1670 g H_2O
$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78,88 H 10,60
Gef. „ 78,77 „ 10,73.

Hydroxylbestimmung mit Methylmagnesiumjodid: 0,1930 g Subst., in Amyläther, 22,2 cm³ Methan (21°, 747 mm).

$C_{10}H_{15}OH$ Ber. OH 11,12% Gef. OH 8,04%.

2. Katalytische Oxydation.

40 g Sylvestren wurden mit 6 cm³ Katalysatorlösung (etwa 45 mg Osmium entsprechend) versetzt und mit Sauerstoff geschüttelt. Wie schon öfter beobachtet, so wurde auch hierbei das Osmium zunächst ausgeflockt, löste sich aber nach einigen Minuten mit brauner Farbe auf. Der Sauerstoff wurde anfangs sehr rasch absorbiert, so daß in einer halben Stunde bereits 1 l verbraucht war. Bald wurde die Reaktion jedoch langsamer und kam nach 60 Stunden zum Stillstand. Beim Zusatz von Katalysator setzte die Absorption wieder ein, und nach 150stündigem Schütteln waren 7 l aufgenommen. Ber. für Anlagerung von 1 O_2 an 1 $C_{10}H_{16} = 6{,}588$ l (0°, 760 mm).

Bei der Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation gingen zunächst leicht flüchtige Anteile über, die den Geruch des reinen Sylvestrens hatten, dann wurde das Destillat gelblich und nahm einen vollkommen anderen, dem Sylveterpineol ähnlichen Geruch an. Da die zuletzt übergehenden Anteile stark wasserlöslich waren, wurde mit Pottasche ausgesalzen und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Im Kolben blieb etwa $^1/_8$ des Ausgangsmaterials an Harz zurück.

Die gesamten mit Wasserdampf flüchtigen Anteile wurden im Vakuum destilliert. Die Hauptmenge siedete zwischen 60 und 70° bei 14 mm Druck. Dann stieg das Thermometer ziemlich rasch auf über 100°. Eine Fraktion von 110—120° (16 mm) wies folgende Konstanten auf:

$d_{20} = 0{,}968$; $\alpha_D = +24°26'$; $[\alpha]_D = +25{,}25°$; $n_D^{20} = 1{,}50066$.

M. R. $C_{10}H_{16}O \cdot \overline{|}_2$. Ber. 46,77 Gef. 46,28.

Aus den hochsiedenden Teilen (etwa 10 g) holte ich die ketonartigen Bestandteile durch Schütteln mit neutraler Sulfit-

lösung heraus (25 g Natriumsulfit, 8 g Natriumbikarbonat in 70 g Wasser). Beim Zerlegen der durch Ausäthern gereinigten Sulfitlösung mit Soda ging mit dem Wasserdampf ein stark wasserlösliches Öl über, das ausgesalzen und ausgeäthert wurde. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein gelbes Öl zurück, das einen eigenartigen, intensiven, entfernt an Carvon erinnernden Geruch besaß (etwa 1 g).

Siedep.$_{18}$ 118—125°; $d_{16} = 0{,}9550$; $n_D^{16} = 1{,}50303$.
M. R. $C_{10}H_{14}O$ ·· $\square_2$. Ber. 45,26 Gef. 46,47.

0,2 g ergaben, in 2 cm³ Äther aufgelöst, im 5 cm Röhrchen ein $\alpha_D = +4°20'$; $[\alpha]_D = +86{,}60°$.

0,1408 g Subst.: 0,4120 g CO_2 0,1195 g H_2O
$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 79,94 H 9,40
Gef. „ 79,80 „ 9,50.

Semikarbazon des Sylvecarvons.

0,4 g Keton wurden mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von je 0,4 g Semikarbazidchlorhydrat und Natriumazetat unter Zugabe von etwas Methylalkohol vermischt. Nach kurzer Zeit entstand ein festes Semikarbazon. Der Schmelzpunkt des in Methylalkohol schwer löslichen Stoffes lag bei 200—203°.

0,0803 g Subst.: 0,1869 g CO_2, 0,0620 g H_2O
2,604 mg „ 0,477 cm³ N (17°, 746 mm).
$C_{10}H_{14}\cdot N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. Ber. C 63,72 H 8,28 N 20,28
Gef. „ 63,48 „ 8,64 „ 20,40.

Sylvecarveol.

Die nach zweimaligem Ausschütteln mit neutralem Sulfit nicht in Reaktion getretenen Anteile wurden nach dem Trocknen über Pottasche unter vermindertem Druck destilliert. Eine Mittelfraktion 110—115° (20 mm) zeigte:

$d_{20} = 0{,}953$; $\alpha_D = -1°19'$; $[\alpha]_D = -1{,}38°$; $n_D^{20} = 1{,}49768$.
0,2010 g Subst.: 0,5830 g CO_2 0,1970 g H_2O
$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,88 H 10,60
Gef. „ 79,12 „ 10,97.

Hydroxylbestimmung.
0,2122 g Subst.: 24,6 cm³ Methan (20°, 750 mm)
$C_{10}H_{15}OH$ Ber. OH 11,12% Gef. OH 8,15%.

Oxydation des Sylvecarveols.

Zu 1 g Alkohol in 2 cm³ Eisessig wurde eine Lösung von 0,7 g Chromtrioxyd in 4 cm³ 75 proz. Essigsäure unter Umschütteln

und Kühlung tropfenweise zugegeben. Nach einigen Stunden wurde durch das olivgrüne Oxydationsprodukt Wasserdampf geblasen, das übergegangene wäßrige Destillat mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Das vom Äther befreite Öl reagierte mit essigsaurem Semikarbazid unter Bildung eines in Methylalkohol schwer löslichen Semikarbazones vom F. P. 200—203°.

Chromsäureester.

0,5 g Sylvecarveol wurde in leicht siedendem Petroläther mit einigen Kriställchen Chromsäureanhydrid in Reaktion gebracht. Es trat sofort Gelbfärbung ein. Kristallisiert konnte der Ester nicht erhalten werden.

Versuche mit Phenylisocyanat und Phtalsäureanhydrid führten ebenfalls nicht zu kristallisierten Verbindungen.

Hydrierung.

5 g frisch destilliertes Sylvecarveol nahmen in 30 cm³ reinem Methylalkohol leicht 1550 cm³ Wasserstoff auf (Katalysator Palladium-Tierkohle). Ber. Menge für 2 Doppelbindungen 1474 cm³ (0°, 760 mm).

Als Hydrierungsprodukt erhielt ich ein farbloses, gegen Permanganat beständiges Öl von pfefferminzartigem Geruch und folgenden Konstanten:

Siedep.$_{16}$ 100—105°; $d_{20} = 0{,}921$; $\alpha_D = -2°5'$;
$[\alpha]_D = -2{,}26°$; $n_D^{20} = 1{,}46900$.
M. R. $C_{10}H_{20}O$· Ber. 47,71 Gef. 47,44.
0,2376 g Subst.: 0,6729 g CO_2 0,2658 g H_2O
$C_{10}H_{20}O$ Ber. C 76,84 H 12,91
Gef. „ 77,25 „ 12,52.

Hydroxylbestimmung.

0,2112 g Subst.: 24,40 cm³ Methan (15°, 754 mm)
$C_{10}H_{19}OH$ Ber. OH 10,8% Gef. OH 8,3%.

Oxydation des hydrierten Alkohols.

2 g wurden in der schon mehrfach beschriebenen Weise mit Chromtrioxyd in Eisessig oxydiert. Ich erhielt ein Öl, das leicht mit Semikarbazid reagierte. F. P. des Semikarbazons 201—205°

0,1274 g Subst.: 0,2916 g CO_2 0,1161 g H_2O
$C_{11}H_{21}ON_3$ Ber. C 62,41 H 9,99
Gef. „ 62,55 „ 10,20.

δ) Reduktion des Sylvestrennitrosochlorides mit Zinkstaub und Eisessig.

Darstellung von Sylvestrennitrosochlorid.

15 cm³ reines Sylvestren wurden entsprechend der Vorschrift von O. Wallach[1]) mit 22,5 cm³ Amylnitrit vermischt und in die gut abgekühlte Lösung tropfenweise 15 cm³ konzentrierte Salzsäure unter dauerndem Umschütteln eingetragen. Es schied sich ein schweres grünes Öl ab, das nach Zugabe einiger Tropfen Äthylalkohol bald kristallin wurde. Das Nitrosochlorid wurde auf dem Saugfilter mit wenig kaltem Alkohol gewaschen (12 g, noch feucht) und sofort weiter verarbeitet. — In einem 2. Versuche wurden 8 cm³ Sylvestren mit 16 cm³ Äthylnitrit und 20 cm³ Eisessig versetzt und zu der gut gekühlten Mischung langsam 12 cm³ konzentrierte Salzsäure gegeben. Das abgeschiedene olivgrüne dicke Öl wurde nur teilweise fest. (Ausbeute 1 g krist. Nitrosochlorid vom F. P. 106—107°.)

12 g noch feuchtes Nitrosochlorid wurden in 80 cm³ 90 proz. Eisessig gelöst und hierzu in kleinem Portionen innerhalb 6 Stunden 20 g Zinkstaub unter öfteren Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser gegeben. Dann wurde noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Durch das gelbbraune Reaktionsprodukt wurde Wasserdampf geblasen, das wäßrige Destillat mit Soda neutralisiert, mit Pottasche gesättigt und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben etwa 2 g eines ketonartig riechenden Öles zurück, das folgende Eigenschaften aufwies:

Siedep.$_{14}$ 110—115°; $d_{20} = 0{,}9426$; $n_D^{20} = 1{,}47971$;
$\alpha_D = +20°\,5'$; $[\alpha]_D = +21{,}3°$.
M. R. $C_{10}H_{16}O$··⌐. Ber. 45,72 Gef. 45,83.

0,1835 g Subst.: 0,5299 g CO_2 0,1738 g H_2O
$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,88 H 10,60
Gef. „ 78,76 „ 10,51.

Das Keton (m-Menthenon) gab sofort mit essigsaurem Semikarbazid ein Semikarbazon, das aus verdünntem Methylalkohol in schönen weißen glänzenden Nadeln kristallisierte und von 192—194° unter Zersetzung schmolz.

0,1934 g Subst.: 0,4453 g CO_2 0,1625 g H_2O
3,150 mg „ : 0,539 cm³ N (16°, 749 mm)
$C_{11}H_{19}ON_3$ Ber. C 63,11 H 9,16 N 20,09
Gef. „ 62,80 „ 9,40 „ 19,92.

[1]) A. 245, 272 [1888].

Auch das ölige Sylvestrennitrosochlorid wurde mit Zinkstaub und Eisessig reduziert. Es wurde aber nur sehr wenig Keton erhalten. F. P. Semikarbazon 192—194°.

Hydrierung des m-Menthenons.

1,53 g ($^1/_{100}$ Mol) ungesättigtes Keton wurden in wenig reinem Methylalkohol gelöst und mit Wasserstoff bei Gegenwart von Palladiumtierkohle geschüttelt. In kurzer Zeit wurden 240 cm³ Wasserstoff aufgenommen (Ber. für 1 Doppelbindung 224 cm³ bei 0°, 760 mm). Das Hydrierungsprodukt war ein farbloses, gegen Permanganat beständiges Öl und besaß ausgesprochenen Pfefferminzgeruch.

Siedep.$_{15}$ 105—110°; $d_{20} = 0{,}8991$; $n_D^{20} = 1{,}45300$.
M. R. $C_{10}H_{18}O$··. Ber. 46,19 Gef. 46,46.

0,1325 g Subst.: 0,3770 g CO_2 0,1398 g H_2O
$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,85 H 11,77
Gef. „ 77,59 „ 11,81.

Semikarbazon des m-Menthanons.

Auch das hydrierte Keton bildete sehr leicht ein aus Methylalkohol schön kristallisierendes Semikarbazon. Der Schmelzpunkt lag bei 182—184°.

0,1972 g Subst.: 0,4505 g CO_2 0,1799 g H_2O
$C_{11}H_{21}ON_3$ Ber. C 62,41 H 9,99
Gef. „ 62,30 „ 10,21.

Da das Semikarbazon von optisch aktivem p-Menthon bei 184° schmilzt, wurden beide Verbindungen gemischt. Der Schmelzpunkt wurde 12° herabgedrückt.

b) α-Phellandren.

1. Autoxydation von l-α-Phellandren.

l-α-Phellandren, ein Präparat von Schimmel & Co., der botanischen Herkunft nach nicht näher bezeichnet, wurde zweimal im Vakuum über Natrium destilliert und zeigte dann

Siedep.$_{12}$ 65°; $d_{20} = 0{,}846$; $[\alpha]_D = -73{,}70°$; $n_D^{20} = 1{,}47801$.

300 g dieses Destillates wurden im Sommer 1923 im lose verschlossenen Erlenmeyerkolben der Einwirkung des Luftsauerstoffes ausgesetzt. Das Öl färbte sich allmählich dunkelgelb, wurde dickflüssig und hatte nach 3 Monaten $d_{20} = 0{,}964$ und $\alpha_D = +5°\,0'$; $[\alpha]_D = +5{,}19°$. Es reagierte auf Lakmus sauer und schied aus Jodkaliumlösung Jod aus. Mit Wasserdampf konnten 170 g

flüchtige Bestandteile abgeblasen werden, während der Rest als Harz im Kolben zurückblieb. Das Öl wurde im Vakuum fraktioniert destilliert.

1. Siedep.$_{15}$ bis 70° (104 g),
2. „ $_{15}$ 70—80° (25 g),
3. „ $_{15}$ 80—115° (27 g).

Sämtliche Destillate drehten schwach nach links. Die letzte Fraktion wurde nochmals destilliert und ergab 15 g vom Siedepunkt$_{20}$ 100—115°, deren Analyse auf $C_{10}H_{16}O$ stimmte.

0,1512 g Subst.: 0,4360 g CO_2 0,1467 g H_2O
$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,88 H 10,60
Gef. „ 78,64 „ 10,86.

a) Ketonartige Bestandteile.

Die einzelnen Fraktionen wurden je zweimal mit neutralem Sulfit ausgeschüttelt. Durch die mit Soda übersättigten vereinigten Sulfitlösungen wurde Wasserdampf geblasen. Dem wässrigen Destillate konnten durch Ausäthern 3 g Öl entzogen werden.

Siedep.$_{16}$ 105—106°; $d_{20} = 0{,}9390$; $n_D^{20} = 1{,}47831$;
$\alpha_D = -58°24'$; $[\alpha]_D = -62{,}2°$.

0,1584 g Subst.: 0,4521 g CO_2 0,1475 g H_2O
$C_9H_{14}O$ Ber. C 78,20 H 10,22
Gef. „ 77,84 „ 10,42.

Das Öl war schwach gelblich und roch nach Cuminaldehyd. Das Semikarbazon bildete sich sofort, war schwer löslich in Methylalkohol und schied sich hieraus in feinen weißen Nadeln vom F. P. 183° ab.

0,1287 g Subst.: 0,2893 g CO_2 0,1035 g H_2O
4,911 mg „ : 0,894 cm³ N (12°, 750 mm)
$C_{10}H_{17}ON_3$ Ber. C 61,49 H 8,78 N 21,53
Gef. „ 61,31 „ 9,00 „ 21,52.

Alle diese Eigenschaften kennzeichnen das Keton als Δ_3-Isopropyl-4-cyklohexenon.

Oxim.

Zu einer Lösung von 0,25 g Natrium in 2,5 g Methylalkohol wurden 0,25 g Keton und 0,25 g Hydroxylaminchlorhydrat in möglichst wenig Wasser gegeben. Am nächsten Tage wurde abgesaugt und aus dem Kristallbrei mit Wasser das Natriumchlorid ausgewaschen. Die verbleibenden Kriställchen wurden aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert, bildeten dann feine weiße Nädelchen und schmolzen bei 95—97°.

20,354 mg Subst.: 52,460 mg CO_2 18,371 mg H_2O
$C_9H_{14}NOH$ Ber. C 70,53 H 9,87
Gef. „ 70,30 „ 10,10.

Prüfung auf Aldehyde durch Oxydation mit Silberoxyd.

Eine Auflösung von 3 g Silbernitrat in 250 cm³ Wasser wurde mit 1,25 g Ätznatron, das in 5 cm³ Wasser gelöst war, versetzt und so lange konzentriertes Ammoniak hinzugegeben, bis das niedergeschlagene Silberoxyd gelöst war, wozu etwa 13 cm³ nötig waren. Diese ammoniakalische Silberlösung wurde mit 0,5 g des Öles, das ich mit Bisulfit abgetrennt hatte, vermischt. Nach eintägigem Stehen hatte sich ein glänzender Silberspiegel gebildet. Das Filtrat vom metallischen Silber wurde mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht erstarren wollte und in der Hauptsache unverändertes Ausgangsmaterial war, da es sich auf Zugabe von Wasser mit Natriumkarbonat nicht löste und mit Semikarbazid reagierte.

Auch das Carvon ruft einen Silberspiegel hervor, wie in einem Vergleichsversuch festgestellt wurde.

Hydrierung des Ketons.

Eine Lösung von 1,38 g ($^1/_{100}$ Mol) des Ketons in wenig Methylalkohol nahm beim Schütteln mit Palladiumtierkohle schnell 250 cm³ Wasserstoff auf, was einer Doppelbindung entspricht (theoretische Menge = 224 cm³, 0°, 760 mm). Das im Vakuum destillierte Hydrierungsprodukt war ein farbloses, gegen Permanganat beständiges Öl vom Siedep.$_{23}$ 105°. Mit Semikarbazid reagierte es leicht unter Bildung eines schön kristallisierenden Semikarbazones. F. P. 188°.

β) Alkoholische Bestandteile.

Die gegen neutrales Sulfit indifferenten Anteile wurden mehrmals im Vakuum destilliert. Die letzte Fraktion zeigte folgende Eigenschaften:

Siedep.$_{20}$ 105—115°; $d_{16} = 0{,}971$; $\alpha_D = -11°45'$;
$[\alpha]_D = -12{,}1°$; $n_D^{16} = 1{,}50435$.
M. R. $C_{10}H_{16}O \cdot \overline{|}_2$. Ber. 46,77 Gef. 46,40.
0,1192 g Subst.: 0,3461 g CO_2 0,1081 g H_2O
$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,88 H 10,60
Gef. „ 79,19 „ 10,15.

Hydroxylbestimmung.

0,1745 g Subst.: 12,2 cm³ Methan (20°, 753 mm)
$C_{10}H_{15}OH$ Ber. OH 11,12% Gef. OH 4,93%.

2. Kristallisiertes Autoxydationsprodukt des α-Phellandrens.

a) Kristalle aus d-α-Phellandren.

In einer d-α-Phellandrenfraktion aus französischem Bitterfenchelöl, die jahrelang im hiesigen Institut gestanden hatte, zeigten sich am Boden der braunen nicht vollkommen gefüllten und nur lose verkorkten Flasche schön ausgeprägte Kristallprismen. Sie wurden auf einem Filter gesammelt, mit Petroläther von anhaftendem Öle befreit und aus Essigester umkristallisiert (0,8 g). F. P. 164—165°.

0,1372 g Subst.: 0,3541 g CO_2 0,1324 g H_2O
$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. C 70,53 H 10,67
Gef. „ 70,39 „ 10,80.

Die Verbindung war stark ungesättigt gegen Permanganat und Brom, leicht löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und Petroläther.

Hydroxylbestimmung.

0,045 g Subst.: 7,00 cm³ Methan (15°, 761 mm)
$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. 1 OH-Gruppe 9,99%
Gef. 11,3%.

Es muß bemerkt werden, daß der verwandte Amyläther nur wenig löste und das Kristallpulver größtenteils in Suspension zur Einwirkung kam.

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast.

Schmelzpunkt des Kamphers = 179,8°
„ der Mischung = 168,0°
Depression = 11,8°.

$C_{10}H_{18}O_2$ Ber. 170,14 Gef. 166,30.

Hydrierung.

0,34 g Subst. nahmen in Methylalkohol binnen wenigen Minuten 130 cm³ Wasserstoff auf (Katalysator Palladiumtierkohle). Ber. für 1 Doppelbindung = 44,7 cm³ bei 0°, 760 mm. Das Hydrierungsprodukt war flüssig und infolge der geringen Menge nicht vom Methylalkohol zu trennen.

Bromierung.

Zu 0,1 g Subst., die in etwa 20 cm³ Chloroform gelöst waren, wurde aus einer Bürette so lange eine Lösung von 1 g Brom in

100 cm³ Chloroform hinzugegeben, bis die braune Farbe bestehen blieb. Verbraucht wurden 9,8 cm³, was der Aufnahme von 2 Bromatomen entspricht. Nach dem Verdunsten des Chloroforms blieb ein braunes Öl zurück, das auch nach längerem Stehen nicht erstarren wollte.

b) Kristalle aus dem Elemiöl.

In einem kleinen Quantum (10 g) schon stark verharzten Elemiöls hatten sich einige Kristalle abgesetzt, die nach dem Umkristallisieren aus Essigester bei 164—165° schmolzen und nach Mischung mit der festen Substanz aus d-α-Phellandren den Schmelzpunkt nicht herabdrückten.

c) Kristalle aus l-α-Phellandren.

Bei der im vorhergehenden Abschnitte beschriebenen Autoxydation von l-α-Phellandren konnte ich keine Kristallabscheidung beobachten. Als aber das zurückgewonnene l-α-Phellandren im verkorkten Erlenmeyerkolben im Schranke stehen blieb, zeigten sich nach etwa einem Jahre am Boden und an den Wänden des Gefäßes kleine Kristalle. Diese erwiesen sich als identisch mit den aus dem d-α-Phellandren der anderen Öle entstandenen Verbindung. F. P. 164—165°, in Mischung keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Optische Untersuchung.

Die kristallisierte Verbindung war in methylalkoholischer Lösung optisch inaktiv, einerlei aus welchem Öl sie sich gebildet hatte.

c) Sabinen.

Sabinen von der Firma Schimmel & Co. zeigte, frisch über Natrium destilliert:

Siedep. 163—165°; $d_{20} = 0{,}844$; $\alpha_D = +67°36'$;

$[\alpha]_D = +80{,}1°$; $n_D^{20} = 1{,}46702$;

M. R. $C_{10}H_{16}$ + Dreiring ber. 44,21 gef. 44,76.

40 g wurden mehrere Sommermonate lang dem Sonnenlicht und der Luft ausgesetzt. Das Sabinen veränderte sich nur sehr langsam, und nach 3 Monaten war die Dichte erst auf 0,891 gestiegen. Der Geruch hatte sich kaum verändert. Beim Schütteln einer Probe mit Jodkaliumlösung schied sich kein Jod ab.

Durch Wasserdampf konnten 25 g flüchtige Produkte abgeblasen werden, während der Rest als hellgelbes klares Harz im Kolben blieb. Das vom wäßrigen Destillat abgetrennte Öl wurde erst mit Lösungen von neutralem Sulfit, danach von Bi-

sulfit geschüttelt. Es konnten aber keine ketonartigen Bestandteile isoliert werden. Von dem Öle siedeten 90% bei 163—166° und erwiesen sich als reines Sabinen. Der geringe Rest wurde im Vakuum destilliert; die letzte Fraktion (1,5 g) zeigte:

Siedep.$_{20}$ 100—110°; $d_{16} = 0{,}9328$; $n_D^{16} = 1{,}48362$.

d) Fenchen.

Untersucht wurde ein d-Fenchen, das schon viele Jahre lang in korkverschlossener Flasche im Präparatenschranke des hiesigen Institutes gestanden hatte. An der nur halb gefüllten Flasche waren folgende Konstanten vermerkt:

Siedep. 154—160°; $d_{15} = 0{,}8653$; $\alpha_D^{17} = +20°0'$; $[\alpha]_D = +23{,}23°$.

Der Kohlenwasserstoff war stark verharzt und gelbbraun, außerdem hatten sich am Boden des Gefäßes einige Kristalle gebildet. $d_{20} = 0{,}9532$, α_D nur noch $+4°55'$; $[\alpha]_D = +5{,}37°$.

Durch Wasserdampf wurden etwa 15 g Öl abgeblasen. Die flüchtigen Anteile wurden nach dem Abtrennen und Ausäthern fraktioniert destilliert:

1. Siedep. bis 154° (1 g), 2. Siedep. 154—160° (6 g),
3. „ 160—200° (2 g), 4. „ 200—205° (2 g),
5. Kolbenrest (3 g).

Aus Fraktion 3 und 4 bildete sich beim Zugeben von Semikarbazidmischung nach mehreren Tagen ein festes Semikarbazon. Es war in Methylalkohol schwer löslich und kristallisierte hieraus in feinen weißen Prismen vom F. P. 206°.

4,344 mg Subst.: 9,787 mg CO_2 3,179 mg H_2O
2,321 „ „ : 0,428 cm³ N (19°, 748 mm)
$C_{10}H_{17}ON_3$ Ber. C 61,49 H 8,78 N 21,53
Gef. „ 61,45 „ 8,19 „ 21,22.

Analyse und Schmelzpunkt stimmen auf das Semikarbazon des D-d-Fenchocamphorons.

4. Dihydronaphtaline.

a) Δ_1-Dihydronaphtalin.

Für das von der Firma J. D. Riedel stammende Δ_1-Dihydronaphtalin ermittelte ich folgende Konstanten:

Siedep.$_{12}$ 85—86°; F. P. —8°; $d_{20} = 0{,}997$; $n_D^{20} = 1{,}58253$.

50 g wurden mit wenig Osmiumkatalysator und Sauerstoff in einer Ente geschüttelt. Die Gasabsorption war anfangs sehr lebhaft, ließ aber nach mehreren Tagen trotz erneuter Kataly-

satorzugabe merklich nach. Nach 112 Stunden kam die Reaktion zum Stillstand bei einem Gesamtverbrauch von 5 l Sauerstoff. Ber. für Anlagerung von 1 O_2 an 1 $C_{10}H_{10}$ 8,615 l (0°, 760 mm).

Bei der Aufarbeitung durch Wasserdampfdestillation ging zunächst ein farbloses Öl über, das auf dem Destillationswasser schwamm. Es folgte ein gelbliches Öl, das im Wasser untersank. Die zuletzt übergehenden Anteile erstarrten im Kühlrohr zu feinen Kristallen. Diese wurden auf einem Tonteller abgepreßt und dann zweimal aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 80° und wurde von reinem Naphtalin nicht herabgedrückt.

Das ölige Wasserdampfdestillat (38 g) wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet und im Vakuum destilliert. Fast alles ging bei 107° (20 mm) über und nur ein kleiner Teil siedete einige Grad höher. Schmelzpunkt, Siedepunkt und Analyse zeigten, daß die Hauptmenge unverändertes Δ_1-Dihydronaphtalin war. Nur die Dichte war um 0,021 zu hoch.

$Siedep._{760} = 208°$; F. P. $-8°$; $d_{20} = 1{,}018$

0,1745 g Subst.: 0,5882 g CO_2 0,1231 g H_2O

$C_{10}H_{10}$ Ber. C 92,25 H 7,75

Gef. „ 92,12 „ 7,89.

Die bei der Wasserdampfdestillation im Kolben gebliebene wäßrige Lösung wurde vom ungelösten Harz (15 g) durch Filtrieren getrennt und mehrmals ausgeäthert. Beim Verdampfen des Äthers hinterblieb ein dickes Öl, das zum Teil kristallin erstarrte. Das durch Absaugen erhaltene Pulver (0,2 g) wurde in heißem Wasser gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Die beim Abkühlen erhaltenen Kriställchen schmolzen bei 195°, waren demnach und zufolge der Analyse Phtalsäure.

0,1253 g Subst.: 0,2646 g CO_2 0,0408 g H_2O

$C_8H_6O_4$ Ber. C 57,81 H 3,65

Gef. „ 57,59 „ 3,64.

Silbersalz.

0,0696 g Subst.: 0,0395 g Ag

$C_8H_4O_4Ag_2$ Ber. Ag 56,81 Gef. Ag 56,75.

Dem braunen Harzrückstand wurden nach Auflösung in Äther durch Natronlauge die sauren Anteile entzogen, aus denen sich noch 0,12 g Phtalsäure fest abschied.

b) Δ_2-Dihydronaphtalin.

Das Δ_2-Dihydronaphtalin wurde von Herrn cand. chem. H. Nahme durch Reduktion von Naphtalin mit Natrium und

Alkohol dargestellt und über die Quecksilberazetatverbindung[1]) gereinigt.

Siedep.$_{750}$ 212°; F. P. 24—25°.

10 g Δ_2-Dihydronaphtalin wurden in wenig Aceton gelöst und katalytisch oxydiert. Schon nach 1 Stunde waren 1,35 l Sauerstoff aufgenommen. Zusatz frischen Katalysators führte die Reaktion nicht weiter. Ber. für Anlagerung von 1 O_2 an 1 $C_{10}H_{10}$: 1,724 l (0°, 760 mm).

Beim Durchblasen von Wasserdampf durch das braungrüne Reaktionsprodukt erstarrte die Hauptmenge der flüchtigen Anteile bereits im Kühlrohr. Sie wurden in Äther aufgenommen und mit Pottasche getrocknet. 8 g.

Siedep. 210—217°, F. P. ca. 60°.

Da Naphtalin bei 217° siedet und bei 78—79° schmilzt, so dürfte die vorliegende Substanz hauptsächlich aus Naphtalin bestehen, dem noch etwas Dihydronaphtalin beigemengt ist. Die Analyse bestätigte das.

0,1275 g Subst.: 0,4356 g CO_2 0,0799 g H_2O

$C_{10}H_8$	Ber. C 93,70	H 6,29
	Gef. „ 93,18	„ 7,01.

Die bei der Wasserdampfdestillation im Kolben verbliebene Lösung reagierte gegen Lakmus sauer. Sie wurde abfiltriert und die geringe Menge zurückgebliebenen Harzes erneut mit Wasser ausgekocht. Äther entzog den Filtraten etwas dunkles Öl, das auch nach längerem Stehen keine Kristalle absetzte. Beim Zugeben von Sodalösung färbte es sich intensiv blau.

5. Ungesättigte Terpenalkohole.

a) α-Terpineol.

20 g α-Terpineol mit den Konstanten

Siedep. 218°; $d_{20} = 0{,}9354$; F. P. 35°; $[\alpha]_D \pm 0°$

wurden in wenig Aceton gelöst. Ein Kriställchen Osmiumtetroxyd löste sich darin mit brauner Farbe auf. Beim Schütteln mit Sauerstoff wurde das Gas ganz gleichmäßig schnell absorbiert, und zwar täglich innerhalb 8 Stunden 500 cm³. Gesamtverbrauch 3,00 l nach 48stündigem Schütteln. Ber. für Anlagerung von 1 O_2 an 1 $C_{10}H_{18}O$: 2,909 l (0°, 760 mm).

Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert, wobei 15 g bei 100—120° (15 mm) übergingen, während der Rest als

[1]) J. Sand und O. Genßler, B. 36, 3705 [1903] und F. Straus und L. Lemmel, B. 46. 232 [1913].

dickes schwarzes Öl im Kolben zurückblieb. Das Destillat war ölig, roch ausgesprochen nach Terpineol und wurde trotz längerem Stehen in Kältemischung nicht fest. Mit Semikarbazid reagierte es nicht. Auch durch Ausschütteln mit neutralem Sulfit und mit Bisulfitlauge konnten keine ketonartigen Bestandteile isoliert werden.

Ein festes Semikarbazon erhielt ich jedoch sofort, als ich den dunkelbraunen Kolbenrückstand mit einer gesättigten Semikarbazidmischung versetzte und Methylalkohol zugab, bis eine homogene Masse entstand. Das Semikarbazon mußte mehrmals aus Methylalkohol umkristallisiert werden, ehe es von anhaftendem schwarzen Katalysator vollkommen befreit war. Die schön ausgeprägten kleinen harten Kristalle schmolzen bei 174—176° (Ausbeute 5 g Rohsemikarbazon).

0,1695 g Subst.: 0,3391 g CO_2 0,1352 g H_2O
3,368 mg „ : 0,516 cm³ N (19°, 745 mm)
$C_{11}H_{19}O_2N_3 + H_2O$ Ber. C 54,28 H 8,71 N 17,28
Gef. „ 54,56 „ 8,93 „ 17,53.

Um aus dem Semikarbazon das Keton zu regenerieren, wurde 1 g mit der gleichen Gewichtsmenge Oxalsäure und etwas Wasser kurze Zeit erwärmt, dann die Lösung dreimal ausgeäthert und der Ätherlösung die aufgenommene Oxalsäure mit Natronlauge entzogen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein farbloses Öl zurück, das allmählich Kristalle absetzte. Der größte Teil blieb jedoch flüssig und färbte sich allmählich gelb.

0,1254 g Subst.: 0,3273 g CO_2 0,1100 g H_2O
$C_{10}H_{16}O_2$ Ber. C 71,38 H 9,59
Gef. „ 71,18 „ 9,82.

Die Analysenzahlen stimmen auf Oxydihydrocarvon.

b) β-Terpineol.

5 g reines β-Terpineol von der Firma Schimmel & Co. (Siedep.$_{750}$ 209—210°, F. P. 32—33°) wurden in wenig Aceton gelöst, mit einem Kriställchen Osmiumtetroxyd versetzt und mehrere Tage lang mit Sauerstoff geschüttelt. Es wurde kein Sauerstoff aufgenommen.

c) Sylveterpineol.

20 g Sylveterpineol mit den Konstanten
Siedep. 210—214°; $d_{20} = 0{,}923$; $n_D^{20} = 1{,}4839$
ließen sich gleich dem α-Terpineol katalytisch oxydieren. Der Sauerstoff wurde langsam und gleichmäßig, täglich bei 8—10 stündigem Schütteln zu etwa 500 cm³, aufgenommen. Gesamt-

verbrauch 3,51 l. Ber. für Anlagerung von 1 O_2 an 1 $C_{10}H_{18}O$: 2,900 l (0°, 760 mm).

Das Reaktionsprodukt war eine dunkelbraune, sehr viskose Flüssigkeit. Bei der Vakuumdestillation wurden 10 g Sylvetercineol wieder zurückgewonnen. Der Rest blieb als dickflüssige dunkle Masse im Kolben zurück. Ein Teil wurde mit Methylalkohol aufgenommen und mit gesättigter Semikarbazidmischung versetzt. Selbst nach längerem Stehen schied sich jedoch kein festes Semikarbazon aus.

Der Kolbenrückstand wurde mit leicht siedendem Petroläther in einen darin löslichen und einen unlöslichen Teil zerlegt. Beim Verdampfen des Petroläthers im Vakuum blieb ein dickes, dunkelgelbes Öl zurück, dessen Analyse folgende Werte lieferte:

0,1005 g Subst.: 0,2645 g CO_2 0,0898 g H_2O

$C_{10}H_{18}O_2$	Ber.	C 70,53	H 10,67
$C_{10}H_{16}O_2$	„	„ 71,38	„ 9,59
	Gef.	„ 71,78	„ 10,00.

d) Sabinol.

Das zum Versuche verwandte Sabinol stammte von der Firma Schimmel & Co. Zwecks Reinigung wurde es mit Wasserdampf abgeblasen und destilliert. Als ich zu dem Destillate einen Tropfen Bisulfitlauge gab, entstand sofort eine feste Verbindung. Auch mit Semikarbazid reagierte das Sabinol. Beim Zerlegen der Bisulfitverbindung wurde ein nach Cuminaldehyd riechendes Öl abgeblasen, das sofort ein festes Semikarbazon bildete. Aus verdünntem Methylalkohol schied es sich in weißen, atlasglänzenden Blättchen ab. F. P. 210—211°.

0,1378 g Subst.: 0,3208 g CO_2 0,0904 g H_2O
I. 2,357 mg Subst.: 0,408 cm^3 N (13°, 755 mm)
II. 2,853 „ „ : 0,492 cm^3 „ (12°, 756 mm)

$C_{11}H_{15}ON_3$	Ber.	C 64,35	H 7,37	N 20,43
	Gef.	„ 63,49	„ 7,34	„ I. 20,53
				„ II. 20,55.

Das Semikarbazon war in methylalkoholischer Lösung optisch inaktiv.

Schmelzpunkt und Analyse deuten auf Cuminaldehydsemikarbazon.

20 g des mit Bisulfit ausgeschüttelten Sabinols mit folgenden Konstanten

Siedep. 210—214°; $d_{20} = 0{,}940$; $\alpha_D = +14°\,25'$;
$[\alpha]_D = +15{,}35°$; $n_D^{20} = 1{,}4870$

wurden wie beim α-Terpineol mit Osmiumtetroxyd und Sauerstoff geschüttelt. Obwohl das Sabinol vom Osmium bald dunkelbraun wurde, konnte keine merkliche Sauerstoffaufnahme beobachtet werden, so daß der Versuch abgebrochen wurde.

6. Gesättigte Ketone.

a) Cyklohexanon.

20 g reines Cyklohexanon wurden in der schon mehrfach angegebenen Weise katalytisch zu oxydieren versucht. Es wurde selbst nach tagelangem Schütteln kein Sauerstoff aufgenommen. Auch Erwärmung auf 40—50° führte nicht zum gewünschten Ziele, so daß der Versuch abgebrochen wurde.

b) Tanaceton.

15 g vorher durch Schütteln mit Natronlauge gereinigtes Tanaceton mit den Konstanten

Siedep. 201—204°; $d_{18} = 0{,}918$; $\alpha_D = +\,65°\,9'$; $[\alpha]_D = +\,70{,}97°$

wurden mit Sauerstoff unter Zugabe eines Kriställchens Osmiumtetroxyd geschüttelt. Nach 6 Tagen waren nur 300 cm³ absorbiert worden.

Das dunkelbraune Oxydationsprodukt wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, die alkalische Lösung angesäuert und mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Da das nach dem Verdampfen des Äthers zurückgebliebene braune Öl keine Neigung zum Kristallisieren zeigte, wurde es mit einer gesättigten Semikarbazidmischung versetzt. Es schied sich bald ein festes Semikarbazon ab, das sehr schwer in Methylalkohol löslich war und hieraus in feinen weichen Nadeln kristallisierte (0,25 g). F.P. 182—186° unter Zersetzung.

0,1172 g Subst.: 0,2344 g CO_2 0,0829 g H_2O

$C_{11}H_{19}O_3N_3$ Ber. C 54,73 H 7,94

Gef. „ 54,55 „ 7,92.

Schmelzpunkt und Analyse stimmen auf das Semikarbazon der α-Tanacetondikarbonsäure.

7. Ungesättigte Ketone.

a) Carvon.

5 g reines, frisch destilliertes d-Carvon

(Siedep. 230°; $d_{15} = 0{,}965$; $\alpha_D = +\,50°\,20'$; $[\alpha]_D = +\,52{,}2°$)

wurden in Acetonlösung mit kolloidalem Osmium und Sauerstoff vergeblich katalytisch zu oxydieren versucht.

b) Δ_1-p-Menthenon-3 (Piperiton).

5 g über die Sulfitverbindung gereinigtes Piperiton aus dem ätherischen Öl von Eukalyptus dives (Australien), ein Präparat von der Firma Anton Deppe Söhne, Hamburg-Billbrook, mit folgenden Konstanten

$$\text{Siedep.}_{750}\ 235—237^0;\ d_{20} = 0{,}9370$$

wurde bei gewöhnlicher Temperatur und bei 40—50° 48 Stunden lang mit Sauerstoff und kolloidalem Osmium geschüttelt. Absorption war nicht eingetreten und das Piperiton wurde unverändert zurückgewonnen.

C. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Die Autoxydation und katalytische Oxydation von cyklischen Kohlenwasserstoffen mit einer Äthylenbindung im Ring verläuft in der Hauptsache so, daß die Äthylenbindung erhalten bleibt und der Sauerstoff eine benachbarte Methylengruppe unter Bildung von ungesättigtem Alkohol und Keton angreift. Sind zwei angreifbare Methylengruppen vorhanden, so entstehen, wenn auch in verschiedenem Mengenverhältnis, die beiden denkbaren stellungsisomeren Alkohole und zugehörigen Ketone.

2. Die katalytische Oxydation läßt sich auf einfach ungesättigte Terpenalkohole (α-Terpineol, Sylveterpineol) mit der Äthylenbindung im Ring und Fernstellung des Hydroxyls übertragen. Auch hier wird eine benachbarte Methylengruppe angegriffen.

3. Bei Kohlenwasserstoffen und Alkoholen mit semicyklischer Doppelbindung (Methylcyklohexan, Sabinen, Sabinol), ebenfalls bei Alkoholen mit der Isopropenylgruppe (β-Terpineol) konnte mit Osmium keine katalytische Beschleunigung der Sauerstoffaufnahme erzielt werden.

4. Desgleichen hatten Versuche der Oxydationskatalyse an gesättigten und ungesättigten Ketonen (Cyklohexanon, Tanaceton, Piperiton, Carvon) keinen Erfolg.

5. Als Produkte der katalytischen Oxydation des Δ_1-Methylcyklohexens wurden zur Hauptsache die neuen Alkohole Δ_1-Methylcyklohexenol-3 und -6 nachgewiesen. Der letztere gab ein kristallisiertes Phenylurethan. Zum Nachweis dienten die Hydrierungsprodukte, die zufolge ihrer Konstanten und dem Schmelzpunkt ihrer Phenylurethane mit den cis-Formen der Alkohole Methylcyklohexanol-2 und -6 (= 1) übereinstimmten. — Der an Bisulfit gegangene Anteil der Oxydationsprodukte erwies sich als ein Gemisch der zu den ungesättigten Alkoholen gehörenden Ketone Δ_1-Methylcyklohexenon-3 und -6, die durch Abbau zur γ-Acetylbuttersäure bezw. Hydrierung zu o-Methylcyklohexanon gekennzeichnet wurden. — In geringer Menge war der Kohlenwasserstoff in Phenole und Säuren übergegangen.

6. Δ_3-Methylcyklohexen geht ebenfalls zur Hauptsache in Alkohole $C_7H_{12}O$ über. Eine Fraktion gab ein kristallisiertes Phenylurethan. Unter den Hydrierungsprodukten wurde trans-

p-Methylcyklohexanol nachgewiesen, dessen Bildung wohl einem Gehalt des oxydierten Kohlenwasserstoffes an Δ_2-Methylcyklohexen zuzuschreiben ist, an das sich der Sauerstoff in trans-Stellung zum Methyl angelagert hat. — Die mit Bisulfit in kristallisierter Form abscheidbaren Verbindungen gaben auffälligerweise keine festen Semikarbazone, wandelten sich vielmehr in eine bimolekulare kristallisierte Verbindung um, die Methylalkohol bezw. Wasser anlagerte. — Auch hier waren Phenole und Säuren zu geringem Betrage entstanden. Der Säureanteil bestand fast ganz aus β-Methyladipinsäure.

7. Die alkoholischen Anteile von der katalytischen Oxydation des Δ_3-p-Menthens wurden zu gesättigten Alkoholen hydriert, die in ihren Konstanten dem Menthol und Tetrahydrocarveol glichen und sich durch Oxydation zum Keton als sekundär erwiesen. — Die mit neutralem Sulfit in geringer Menge abscheidbaren Anteile waren ihren Konstanten nach ein Gemisch von Carvenon und p-Menthenon-3.

8. Sylvestren nahm an der Luft und unter Schütteln mit Osmium rasch Sauerstoff auf; wie aus Pinen entstand nur im ersten Falle ein Peroxyd, das aus Jodkaliumlösung Jod abschied; im zweiten Falle ließ sich wenigstens nach der Wasserdampfdestillation Wasserstoffperoxyd nachweisen. Von den flüchtigen Produkten erwies sich der Alkohol, das bisher unbekannte Sylvecarveol, als zweifach ungesättigt und sekundär. Das durch Hydrierung erhaltene ebenfalls neue optisch aktive m-Menthanol gab bei der Oxydation ein m-Menthanon, das sich durch sein Semikarbazon als verschieden erwies von einem m-Menthanon, das über Sylvestrennitrosochlorid eigens dargestellt wurde. Es wurde gefolgert, daß das Sylvecarveol, das sich zu einem semikarbazonbildenden Keton oxydieren ließ, sein Hydroxyl nicht an C_2, sondern — je nach der zugrundeliegenden Sylvestrenformel — an C_5 oder C_6 trägt. — Neben dem Sylvecarveol hatte ich ein Sylvecarvon gebildet, das ein Semikarbazon mit weit höherem Schmelzpunkte ergab als das Sylvecarvon aus dem Nitrosochlorid von O. Wallach.

9. Aus den Autoxydationsprodukten eines als α-Phellandren bezeichneten Präparates wurde ein Keton isoliert, das sich als identisch mit dem von O. Wallach aus autoxydiertem β-Phellandren gewonnenen Δ_1-Isopropyl-4-cyklohexenon erwies. Es ist hiermit eine Nachweismethode von β- in α-Phellandren gegeben. — Der Alkoholgehalt in dem nicht an Sulfit gehenden Teil der Oxydationsprodukte ergab sich zu 40 %.

Der bisher aus Bitterfenchelöl und Elemiöl erhaltenen kristallisierten Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$ begegnete ich auch im aut-

oxydierten l-α-Phellandren. Formel und Molekulargewicht wurden bestätigt. Der Bromverbrauch zeigte eine Äthylenbindung an. Bei der katalytischen Hydrierung wurde der Molekel Sauerstoff entzogen. Die optische Inaktivität der Verbindung läßt schließen, daß bei ihrer Bildung durch Hydradation und Autoxydation aus α-Phellandren das C_4 beteiligt ist.

10. In einem alten stark verharzten Präparate von d-Fenchen wurde Fenchocamphoron nachgewiesen.

11. Bei der katalytischen Oxydation von Δ_1-Dihydronaphtalin entstanden viel Harz, etwas Phtalsäure und in geringer Menge Naphtalin.

Das Δ_2-Dihydronaphtalin wurde vorwiegend zu Naphtalin dehydriert. Ketonartige und alkoholische Oxydationsprodukte waren in beiden Fällen nicht zu fassen, vermutlich deshalb, weil sie schon im Reaktionsverlauf weiter oxydiert oder zum Naphtalin dehydratisiert worden sind.

12. α-Terpineol und Sylveterpineol waren sehr leicht katalytisch zu oxydieren. Als Katalysator genügte bereits ein Kriställchen Osmiumtetroxyd. Aus α-Terpineol entstand Oxydihydrocarvon, aus Sylveterpineol ebenfalls eine Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$, die vermutlich deshalb nicht mit Semikarbazid reagierte, weil der Sauerstoff an C_2 gegangen war.

13. In einem alten Präparat von Cyklohexanon wurden Capronsäure und Adipinsäure nachgewiesen. Zur Ringspaltung des Cyklohexanons ist starke Belichtung nicht erforderlich.

Lebenslauf.

Ich, Christoph Siegfried Harry Schmidt, wurde am 21. August 1897 als Sohn des Lehrers Ernst Schmidt zu Leipzig geboren. Daselbst besuchte ich nach vierjährigem Unterricht in der Volksschule das Petri-Realgymnasium, das ich Ostern 1917 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Dann trat ich sofort in das Heer ein und war bis zum Schluß des Krieges an der Westfront. Nach der Entlassung aus dem Heeresdienst begann ich Anfang 1919 das Studium der Chemie in Leipzig und ging im Sommersemester nach Dresden, wo ich an der Technischen Hochschule nach zwei Jahren die Diplom-Vorprüfung ablegte. Von 1921 bis zum Ende meines Studiums war ich an der Georg-August-Universität in Göttingen immatrikuliert. Während meiner Studienzeit habe ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren besucht. In Leipzig: Paal, Stobbe, Schaefer, Wiener, Pfeffer, Wilke. In Dresden: Foerster, Scholl, Steinkopf, Dietz, Rimann, Hallwachs, Krause, Müller, Drude, Schwede, Buhle, Gehrig. In Göttingen: Windaus, Borsche, Wienhaus, Kötz, Hückel, Pohl, Frank, Gudden, Burgeff.

Herrn Prof. Dr. Wienhaus bin ich für die vielen Anregungen und die freundliche Unterstützung beim Ausführen vorliegender Arbeit zu stetem Danke verpflichtet. Auch allen meinen anderen hochverehrten Lehrern gebührt mein ergebener Dank.